

Reduktion von Kohle mit Hilfe solvatisierter Elektronen
– Methodik und Analytik –

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
KLAUS NIEMANN
aus Münster/Westfalen

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546603_0005

Reduktion von Kohle mit Hilfe solvatisierter Elektronen
– Methodik und Analytik –

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
KLAUS NIEMANN
aus Münster/Westfalen

1977



Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. G. Bergmann

Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 1977

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d.Ruhr, in der Zeit vom Januar 1975 bis März 1977.

Herrn Professor Dr. G. Wilke gilt mein besonderer Dank für die Aufnahme am Institut und die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Dr. H.-P. Hombach danke ich für die Überlassung des Themas, für viele Diskussionen und seine stets gewährte freundliche Unterstützung.

Herrn Dr. K. Seevogel und seinen Mitarbeitern sei an dieser Stelle für die Vermessung der IR-Spektren und Hilfen zur Interpretation herzlich gedankt.

Herrn Ing.grad. U.-B. Richter möchte ich für die Durchführung der Ultrafiltration, Herrn Dipl.-Phys.G. Fauth, Bergbauforschung GmbH., Essen, für die Spindichte-Messungen herzlich danken.

Ihnen und allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	5
2.1. Schonende Reduktions- und Hydrierverfahren	5
2.2. Die Analytik von Kohlen und Kohlenfolgeprodukten	5
3. Die Reduktion mit "blauen Lösungen"	14
3.1. Zur Natur der "blauen Lösungen"	14
3.2. Folgeprodukte der Reduktion mit "blauen Lösungen"	17
3.3. Die angewendeten Reduktionsmethoden	21
3.3.1. Die Lösungsmittel	21
3.3.2. Ausführungsformen	25
3.3.2.1. Versuche in HMPT/Triglyme mit Natrium	25
3.3.2.2. Reduktion in DME mit K-Na-Legierung	26
3.3.2.3. Reduktion in Triglyme/DME mit Kalium	27
3.3.3. Modellreaktionen zur reduktiven Ent- schwefelung	31
4. Die Charakterisierung der Reduktionsprodukte	33
4.1. Methode A (DME/K-Na-Legierung / -70°C)	33
4.1.1. Pyridin-Löslichkeiten, Immediat- und Elementaranalysen der Produkte	33
4.1.2. IR-Spektren	39
4.1.2.1. Quantitative Auswertungen	41
4.1.2.2. Quantitative Bestimmungen des Methylgruppen-Gehalts	48
4.1.3. Fluoreszenz- und UV-Spektren	57

	Seite
4.1.4. ESR-Spektren	59
4.1.5. Ergebnisse der Versuche zur Deuterierung, Alkylierung und Silylierung	60
4.2. Methode B (Triglyme/DME (2:1) / Kalium)	62
4.2.1. Pyridin-Löslichkeiten und elementare Zu- sammensetzung der Produkte	62
4.2.2. IR-Spektren	70
4.2.2.1. Quantitative Auswertungen	70
4.2.2.2. Quantitative Bestimmungen des Gehalts an Methylgruppen	73
4.2.2.3. Quantitative Bestimmung des Wasser- stoffs in aromatischer Bindung	78
4.2.3. NMR-Spektren	83
4.2.4. UV-Spektren	85
4.3. Die Wirksamkeit der Reduktion bei unterschiedlich inkohlten Kohlen	86
4.4. Teilchen- und Molekülgrößen	89
5. Zusammenfassung	97
6. Experimenteller Teil	100
6.1. Reagenzien und Geräte	100
6.2. Eingesetzte Kohlen	103
6.2.1. Aufbereitung	103
6.2.2. Elementar- und Immediatanalysen der eingesetzten Kohlen	103
6.2.3. Ergebnisse der quantitativen IR-Auswertung für die nativen Kohlen	105

	Seite
6.3. Fraktionierende Ultrafiltration	106
6.4. Reduktion in HMPT/Triglyme	106
6.5. Reduktion in 1,2-Dimethoxyäthan (Methode A)	107
6.5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift	107
6.5.2. Ergebnisse der Reduktion nach Methode A	109
6.5.2.1. Protolyse des Kohle-Polyanions mit H_2O (D_2O)	109
6.5.2.2. Reaktion der Alkalimetall-Kohle mit anderen Elektrophilen	112
6.5.2.3. Extraktionen mit unterschiedli- chen Lösungsmitteln	114
6.6. Reduktion in Triglyme/DME (2:1) (Methode B)	115
6.6.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift	115
6.6.2. Ergebnisse der Reduktion nach Methode B	116
6.6.2.1. Versuche mit Kohle K 24	116
6.6.2.2. Löslichkeitsuntersuchungen an einem Reduktionsprodukt	123
6.6.2.3. Versuche mit unterschiedlich inkohlten Kohlen	124
6.6.2.4. Reduktion von Modellsubstanzen	126
6.7. Schwelversuche an Reduktionsprodukten	127
6.7.1. Durchführung der Versuche	127
6.7.2. Ergebnisse	127
6.8. Reduktion in Octaglyme/DME-Mischungen	128
6.8.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift	128
6.8.2. Ergebnisse	129
Literaturverzeichnis	130

1. Einleitung

Im Zuge der Arbeiten zur Aufklärung der chemischen Struktur von Kohlen war es schon sehr lange ein wichtiges Teilziel, Kohle in lösliche Formen zu überführen. Die Unlöslichkeit der Kohlen in praktisch allen organischen Lösungsmitteln erweist sich auch heute noch als eines der größten Hindernisse bei der Ermittlung des Kohleaufbaus. Für diese Unlöslichkeit sind vermutlich folgende Ursachen verantwortlich¹⁾:

- a) Es handelt sich bei der Kohle zum größten Teil um Makromoleküle.*)
- b) Es bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen einzelnen Molekülteilen aus (z.B. durch phenolische Gruppen).
- c) Es ergeben sich "charge-transfer"-Komplexe zwischen den aromatischen Bezirken der Kohle. (Diese Komplexe sind wahrscheinlich zusammen mit unterschiedlichen Radikalen

*) Die Angaben zum Molekulargewicht der Kohle haben sich in der Literatur seit der Jahrhundertwende stark geändert^{2,3,4)}. So war es anfänglich noch allgemein akzeptiert, daß die Kohle schon wegen ihrer Undestillierbarkeit und Quellfähigkeit eine Micellenstruktur besitzen müßte. Bis zur Mitte dieses Jahrhunderts setzte sich dann die Ansicht durch, Kohle sei im wesentlichen niedermolekular. Seit dem zweiten Weltkrieg ist man jedoch allgemein zu der begründeten Ansicht gekommen, Kohle sei im wesentlichen makromolekular, wobei die Angaben zum Molekulargewicht - die nur von löslichen Kohleprodukten gewonnen werden können - zwischen 10^3 und 10^5 schwanken^{5,6)}.

vom Oxi- bzw. Aromat-Typus für die schwarze Farbe der Kohle verantwortlich.)

Physikalisch-chemische Untersuchungen wie Dichtemessungen, Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten, der Molvolumina, des Reflexionsgrades u.ä.¹⁾ an den nativen Kohlen liefern zusammen mit Elementaranalysen, Röntgenuntersuchungen und den modernen spektroskopischen Methoden wie Infrarot- und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie wichtige Informationen über das "Kohlemolekül"*)⁷⁾. Bereits für die Anwendung der NMR- und UV-VIS-Spektroskopie ist man jedoch auf Extrakte angewiesen, die nur einen meist geringen Teil der Gesamtkohle repräsentieren. Chemische Strukturgruppenuntersuchungen - wie Titration acider H-Atome, Bestimmung des Hydroxyl- bzw. Carbonyl- und Carboxylgehalts - müssen in heterogener Phase ausgeführt werden und ihre Ergebnisse streuen deshalb meist erheblich, so daß quantitative Umsetzungen nur schwer durchführbar sind. So gesehen ist eine Überführung der Kohlen in lösliche Produkte fast zwingend nötig.

Für diese chemischen Umsetzungen zur Überführung der Kohle in lösliche Produkte sind in der Literatur bereits viele Methoden beschrieben worden⁸⁾. Es ist Ziel aller dieser Reaktionen, daß sie das Kohlegerüst - bei hoher Löslichkeit der Produkte - nur mög-

*) Der Begriff "Kohlemolekül" soll in dieser Arbeit nicht im Sinne eines definierten organischen Moleküls verwendet werden. Er steht hier vereinfachend für die Gesamtheit der statistisch unterschiedlichen Struktureinheiten und ihre Verknüpfung über verschiedenartige Gruppen miteinander.

list wenig verändern sollen. Man kann dabei auf unterschiedlichen Wegen vorgehen.

a) Friedel-Crafts-Reaktionen⁹⁻¹⁴⁾

Im Zuge von Friedel-Crafts-Reaktionen wird die Löslichkeit der Kohlen dadurch erhöht, daß Methylen- und Heteroatombrücken zwischen den Struktureinheiten gespalten werden^{*)} und gleichzeitig nach Meinung der Autoren zum Teil lange Aliphatketten in das Kohlegerüst eingeführt werden. Gleichzeitig beobachtet man naturgemäß eine beträchtliche Gewichtszunahme. Insgesamt erreicht man so eine Löslichkeit der Reaktionsprodukte in Pyridin von über 80%.

b) Oxidation

Die partielle Oxidation mit Luftsauerstoff liefert huminsäure-ähnliche Substanzen¹⁵⁾, die Umsetzung mit Permanganat bzw. Salpetersäure polyfunktionelle, aromatische Carbonsäuren¹⁶⁾. Oxidationsreaktionen bewirken also einen weitgehenden Abbau des "Kohlemoleküls", so daß mit diesen Methoden nur geringe Information über das ursprüngliche Gerüst zu erhalten ist. Über Bindungsverhältnisse in den Makromolekülen läßt sich mit Hilfe dieser Reaktionen nichts aussagen.

c) Hydrierung und Reduktion

Hierbei muß man die einzelnen Methoden in zwei Gruppen aufteilen. Es gibt auf der einen Seite die Möglichkeit, mit Hilfe

*) Diese Spaltung der Vernetzungsstellen zur Verkleinerung des "Kohlemoleküls" wird in der Kohlechemie "Depolymerisation" genannt, obwohl Kohle strenggenommen kein Polymer mit einheitlichem Monomerbaustein darstellt.

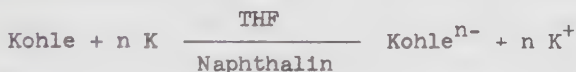
von molekularem Wasserstoff bei erhöhtem Druck und höherer Temperatur mit oder ohne Katalysator die Kohle so weit zu cracken, daß man zu einem großen Teil gasförmige bzw. flüssige Produkte erhält (katalytische Hydrierung nach Bergius und Pier¹⁷⁾). Dabei wird in jedem Falle oberhalb des Erweichungspunktes der Kohle gearbeitet. Diese Erweichung ist eine Folge der thermischen Zerstörung des Kohlegerüsts, wobei Zersetzungsprodukte entstehen, die ein sehr viel geringeres Molekulargewicht besitzen. Diese Zersetzungsprodukte werden dann in nachfolgender Reaktion hydriert ("Hydrocracking"). Analoges gilt für die Hydrierung unter Zuhilfenahme wasserstoffabgebender Lösungsmittel wie Tetralin u.ä., die unter dem Namen Pott-Broche-Verfahren bekannt geworden ist¹⁸⁾. Es ist nur begrenzt möglich, im Rahmen der Strukturuntersuchungen an Kohle von diesen Hydrierprodukten auf den Aufbau der Ausgangskohle zu schließen.

Es sind jedoch schonende Reduktionsverfahren bekannt, die bei nur minimalem Eingriff in das Kohlegerüst Hydroderivate ergeben, deren organische Substanz praktisch quantitativ in organischen Lösungsmitteln wie Pyridin löslich ist. Diese Produkte ergeben gute Voraussetzungen für Strukturbestimmungen.

2. Literaturübersicht

1.2. Schonende Reduktions- und Hydrierverfahren

Sternberg und Mitarbeiter¹⁹⁻²²⁾ entwickelten zum Aufschluß der Kohle eine Methode der reduktiven Alkylierung, die sehr weitgehend untersucht wurde. Die Kohle wird dabei mit Kalium in Gegenwart von Naphthalin in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Naphthalin dient dabei als Elektronen Übertragendes Medium. Als Produkt des ersten Reaktionsschrittes erhält man ein Kohle-Polyanion nach folgender Gleichung:



Dieses Kohle-Polyanion wird dann mit einem Alkylierungsreagens (etwa Äthyljodid) umgesetzt und man erhält ein alkyliertes Reduktionsprodukt, das je nach Inkohlungsgrad der eingesetzten Kohle zu 40 bis 97 % in Pyridin löslich ist. Bei Reaktion des Kohleanions mit H_2O entstehen $\text{OH}^{\ominus}$ -Ionen, durch deren acidimetrische Bestimmung festgestellt wurde, daß zwischen 11 und 24 negative Ladungen auf 100 C-Atome entfallen. Als Ursache für die erhöhte Löslichkeit der Produkte nennt Sternberg folgende Reaktionen²²⁾:

- 1) Spaltung der Ätherbrücken bei Erzeugung der korrespondierenden Phenolatanionen,
- 2) C-Alkylierung der aromatischen Kohlenwasserstoff-Anionen,
- 3) O-Alkylierung der Phenolatanionen.

Als weitere Möglichkeit der reduktiven Alkylierung wird von Sternberg die Umsetzung der Kohle mit Lithium in N,N,N',N',N'',N''-Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT, Hexametapol) vorgestellt, die

zu den gleichen Produkten wie obige Methode führt^{23,24)}. Analoges erhalten auch Reggel u. Mitarbeiter, die Kohle mit Lithium in Äthylendiamin bei 80-90°C reduzieren²⁵⁻²⁷⁾. Bei Reaktionen an Modellsubstanzen stellten sie fest, daß durch dieses System - im Gegensatz zum System Natrium oder Lithium in flüssigem Ammoniak - auch isolierte Doppelbindungen (z.B. aliphatische Olefine) ohne Schwierigkeiten reduziert werden können. So wird Isotetralin (1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin) - ein typisches Endprodukt der Birch-Hückel-Reduktion - ohne weiteres bis zum Oktalin weiterreduziert. Bei der Umsetzung von Kohle mit Lithium in Äthylendiamin wird Wasserstoff angelagert und sämtliche Ätherbrücken werden gespalten. Dadurch wird die Kohle bis zu 90% in Pyridin löslich, bei mehrstufiger Reaktionsführung werden bis 50 H-Atome pro 100 C-Atome aufgenommen. Als schwierig erweist sich allerdings die Reinigung der Endprodukte, da in jedem Falle Äthylendiamin in das Reaktionsprodukt eingebaut wird²⁷⁾ (s. S. 25).

Weniger wirkungsvoll ist die Reduktion von Kohlen nach Art der Birch-Reaktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak²⁸⁻³¹⁾. Es konnten dabei Ätherspaltungen durch Nachweis der Erhöhung des Hydroxylgehalts nach der Reaktion bewiesen werden, die Wasserstoffaufnahme und auch die Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln waren nur unbedeutend. Im günstigsten Fall werden 11 H-Atome pro 100 C-Atome aufgenommen, die Löslichkeit in Pyridin erhöhte sich dabei nur um etwa 6%. Erfolgreich anzuwenden ist diese Methode bei Braunkohle, die praktisch vollständig in ätherlösliche Produkte übergeführt werden kann^{30,32)}.

Um nun ein noch höheres Reduktionspotential als bei den "blauen Lösungen" zu erzielen, wandten Sternberg und Mitarbeiter

die Elektrolyse an³³⁻³⁷). Als Elektrolyten verwendeten sie eine Lösung von Lithiumchlorid in Äthylendiamin oder von Lithiumchlorid in HMPT/Äthanol. Es konnten dann unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) bis zu 53 H-Atome pro 100 C-Atome zusätzlich in das Kohlegerüst eingeführt werden. Dazu wurden teilweise bis zu 5 Elektrolysen hintereinander an einer Kohlenprobe ausgeführt. Das Hydrierprodukt war von hellgrauer Färbung und zu 78% in Pyridin löslich. Um festzustellen, welcher Art der Eingriff in das Kohlegerüst war, wurden ebenfalls Modellsubstanzen reduziert^{35,38}). Dabei zeigte es sich, daß die anfänglich gebildeten typischen Birch-Produkte mit ihren isolierten Doppelbindungen weiterreagieren und vollkommen gesättigte Verbindungen ergeben. Die Folgeschritte laufen allerdings mit einer verschlechterten Stromausbeute ab.

Für die Erhöhung der Löslichkeit gegenüber der eingesetzten Kohle können nun folgende Ursachen angeführt werden:

- 1) Es wird Wasserstoff an aromatische Ringe addiert; hydroaromatische und naphthenische Strukturen sind generell löslicher als die korrespondierenden aromatischen Moleküle.
- 2) Die Hydrierung von Aromaten ergibt "bucklige" Ringstrukturen, die das Kohlegerüst aufweiten und so dem Lösungsmittel das Eindringen und die Solvation erleichtern.
- 3) Die Spaltung von Ätherbrücken ergibt verkleinerte "Kohlemoleküle".
- 4) Die Eliminierung des Schwefels führt zum gleichen Ergebnis.

Alle oben aufgeführten Methoden zur schonenden Hydrierung von Steinkohlen haben den Nachteil, daß Abbauprodukte der gegenüber Alkalimetall relativ instabilen stickstoffhaltigen Lösungsmittel

in die Kohle eingebaut werden und so die Analysenwerte der Produkte verfälschen können. Ziel dieser Arbeit war es nun, ein Reduktionssystem einzusetzen, das ein ähnlich hohes Reduktionspotential besitzt wie die "blauen Lösungen" von Alkalimetall in Äthylendiamin oder HMPT bzw. die angeführten elektrolytischen Verfahren, aber gewährleistet, daß das Lösungsmittel gegenüber reduktivem Angriff stabil ist und so - wenn überhaupt - nur physikalisch im Reaktionsprodukt gebunden wird. Nach der einfachen Entfernung des anhaftenden Lösungsmittels steht dann ein unverfälschtes Reduktionsprodukt für die Analyse zur Verfügung. Als solche Reduktionsmedien bieten sich die "blauen Lösungen" von Alkalimetall - speziell Kalium - in den Dimethyläthern unterschiedlicher Glykole an, die unter dem Namen "Glyme" bekanntgeworden sind. Im Anschluß an die Erarbeitung dieser neuen Reduktionsmethode sollte dann eine Analyse der Hydrierprodukte mit Hilfe der modernen Spektroskopie ausgeführt werden, um so weitere Detailinformation zum "Kohlemolekül" zu erhalten.

2.2. Die Analytik von Kohle und Kohlefolgeprodukten

Da es sich bei Kohlen nach heutiger Ansicht um Makromoleküle handelt, die nur statistisch beschreibbar sind²⁾, muß die Analytik der Kohlen auf diese spezielle Schwierigkeit ausgerichtet werden. So gibt es auf der einen Seite die halbempirischen bzw. genormten Analysenverfahren der Kokereitechnik³⁹⁾, wie Bestimmung der Flüchtigen Bestandteile, des Aschegehalts, der Löslichkeit in Pyridin und anderen organischen Lösungsmitteln, des Bläh- und Backverhaltens, die zusammen mit der Elementaranalyse eine Kohle bzw. ein Kohlefolgeprodukt genau charakterisieren können. Diese Analysendaten stehen sicherlich mit Strukturcharakteristika in einem Zusammenhang, können jedoch keine Aufschlüsse über die Struktur selbst

liefern. Dennoch sollen auch in dieser Arbeit so charakteristische Größen wie die "Flüchtigen Bestandteile" und die "Löslichkeit in Pyridin" eingesetzt werden, um z.B. den Einbau von Wasserstoff in die Kohle nach Reduktion zu verfolgen.

Genauere Auskünfte über die Struktur der Kohle bzw. Änderungen der Struktur nach erfolgter Umsetzung lassen sich auf der anderen Seite jedoch nur mit spektroskopischen Methoden und - im begrenzten Umfang - durch chemische Derivatisierung erhalten. Letzterer kommt jedoch nur geringere Bedeutung zu, da sich immer wieder das Problem der inhomogenen Reaktionen und ihres nur wenig quantitativen Ablaufens zusätzlich zur Schwierigkeit des statistischen Kohleaufbaus stellt. Daher soll hier nur auf die spektroskopischen Methoden eingegangen werden, mit denen sich in jedem Falle auch nur gemittelte Angaben über die statistisch unterschiedlichen Makromoleküle machen lassen.

Große Bedeutung kommt dabei der sog. Strukturgruppenanalyse zu, die mit Hilfe der Infrarot- und der Kernresonanz-Spektroskopie ausgeführt werden kann. Diese Gruppenanalyse ist anfangs von der Gruppe H. de Ruiter und H. Tschamler, später von H.H. Oelert in den Jahren 1955-1965 entwickelt worden. In den frühen sechziger Jahren waren die Arbeiten auf dem Gebiet der IR-Spektroskopie noch vorwiegend qualitativ⁴⁰⁻⁴⁵⁾. Dabei ging es in erster Linie um eine Zuordnung bestimmter Banden. Die heute überwiegend akzeptierte Interpretation wird in Abschnitt 3.1. (S. 39) dieser Arbeit behandelt. Brown^{46,47)} entwickelte als erster ein quantitatives Verfahren, um das Verhältnis von aliphatisch zu aromatisch gebundenem Wasserstoff in Abhängigkeit vom Hydrierungsgrad zu ermitteln. Dazu wurden die Extinktionskoeffizienten der betrachteten Valenzbanden mit den ent-

sprechenden von Modellsubstanzen verglichen.

Tschamler und de Ruiter^{48,49)} errechneten ein Inkrement zur quantitativen Bestimmung des aromatisch gebundenen Wasserstoffs an Hand der Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten der Bandengruppe zwischen 900 und 650 cm^{-1} (CH_{ar} - "out of plane"-Schwingungen). Sie ermittelten dabei den Gesamtgehalt an aromatisch gebundenem Wasserstoff von Extrakten, die mit unterschiedlichen Lösungsmitteln gewonnen worden waren. Außerdem versuchten sie, die vier aromatischen CH-"out of plane"-Schwingungen (860, 810, 750 und 700 cm^{-1}) unterschiedlichen Substitutionsmustern an aromatischen Kernen zuzuordnen. Sie stellten dabei fest, daß je nach Extrakt unterschiedliche Verhältnisse der einzelnen Substitutionsmuster zueinander vorliegen.

Oelert⁵⁰⁻⁵⁶⁾ erweiterte die Strukturgruppenanalyse mit Hilfe der IR-Spektroskopie auf den aliphatisch gebundenen Wasserstoff. Dazu wurden die IR-Spektren von etwa 200 Modellsubstanzen, deren Struktur als mögliche Teilstruktur der Kohle zu betrachten ist, vermessen und gemittelte Inkremente für die Banden bei 1375 cm^{-1} (Methyl-Deformationsschwingung) und den Bandenkomplex 910 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} errechnet. Versuche, solche Inkremente für die Banden 2915 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} zu bestimmen, scheiterten an den stark streuenden Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Banden bei den unterschiedlichen Modellsubstanzen. Es ist jedoch möglich, an Hand der auswertbaren Banden folgende Aussagen über eine Kohle mit 23.5% Flüchtigen Bestandteilen (mittlere Fettkohle) und einer Elementarzusammensetzung von 88.9% C, 5.04% H und 2.9% O (alle Werte waf) zu machen⁵³⁾: Von den 5.04% Wasserstoff sind 1.65% Wasserstoff (absolut) in Methylgruppen, 1.78% aromatisch, 0.08% in

phenolischen Hydroxyl-^{*)} und - ermittelt durch Differenzbildung - 1.53% in Methylen- bzw. Methin-Gruppen gebunden. Ähnliche Werte sind auch für die zur vorliegenden Arbeit verwendete Fettkohle zu erwarten (s. S. 54). Werden dann auch die Reduktionsprodukte einer solchen Strukturgruppenanalyse unterworfen, sollten Angaben darüber möglich sein, in welche Gruppen der eingeführte Wasserstoff eingebaut wird.

Zur Unterscheidung zwischen den einzelnen aliphatischen Substitutionstypen bzw. zur Ermittlung der "Aromatizität" (definiert als Verhältnis aromatisch gebundener Kohlenstoff zum Gesamtkohlenstoff) wird die IR-spektroskopische Gruppenanalyse mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie erweitert. Die qualitative Zuordnung der Signale ist von Tschamler und Oth⁶⁰⁾, Lahiri et al.⁶¹⁾, Brown et al.⁶²⁾ und besonders weitgehend von Bartle und Smith⁶³⁻⁶⁵⁾ bzw. Ladner und Mitarbeitern^{66,67)} ermittelt worden. Tschamler und de Ruiter⁶⁸⁾ bestimmten quantitativ aus NMR-Messungen einen Parameter für das Verhältnis H_{aliph} zu H_{ges} , mit dem sie unter Zuhilfenahme der IR-Analysen die Verteilung des aliphatischen Wasserstoffes auf die unterschiedlichen Gruppen in Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad ermittelten. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt Oelert bei der Kombination der Strukturgruppenanalysen durch IR- und NMR-Spektroskopie^{53,56,69)}. In dieser Publikationsreihe wird deutlich, welche weitreichende Angaben über die Verteilung der Strukturgruppen der Kohle in statistischer Form gemacht werden können.

*) Dieser Gehalt an Hydroxyl-Wasserstoff wurde nicht IR-spektroskopisch ermittelt (der Untergrund in diesem Bereich variiert zu stark), sondern nach Blom^{57,58)} und Ihnatowicz⁵⁹⁾ durch Acetylierung.

In den letzten Jahren ist es möglich geworden, durch protonen-entkoppelte ^{13}C -Kernresonanz-Spektroskopie die mit Hilfe der obigen Strukturgruppenanalysen gewonnene Verteilung des Wasserstoffs und damit des Kohlenstoffs auf aliphatische und aromatische Gruppen zu überprüfen. Retcofsky und Mitarbeiter kommen dabei - trotz schlechter Auflösung der Signale wegen des hohen Gehalts an paramagnetischen Zentren - zu ähnlichen Ergebnissen⁷⁰⁻⁷⁴⁾. Auf diesem Gebiet sind sicherlich noch weitergehende Erkenntnisse mit fortschreitender Perfektionierung der Meßmethoden möglich.

Die erste Vermessung der paramagnetischen Zentren in der Kohle mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie wurde bereits 1954 veröffentlicht⁷⁵⁻⁷⁷⁾. Über die Arbeiten der Folgezeit sind zusammengefaßte Darstellungen von van Krevelen¹⁾ und von Ingram⁷⁸⁾ erschienen. In diesen ersten Arbeiten wird allgemein nur die Intensität, die Lage und die Halbwertsbreite des einzigen, unstrukturierten Signals der Kohle ermittelt. Es zeigt sich dabei, daß die Spinkonzentration mit steigendem Inkohlungsgrad zunimmt, was mit einer besseren Stabilisierung der Radikale durch vergrößerte Aromateinheiten erklärt wird. Nach 1960 konzentrieren sich die Arbeiten auf die Untersuchung der Änderung des Paramagnetismus' nach gezielter chemischer oder physikalischer Vorbehandlung^{79, 80)}, wobei ein Effekt allerdings nur bei hochinkohlten Kohlen zu beobachten ist. Interessant ist im Zusammenhang mit der Reduktion von Kohlen in Äthylendiamin die Beobachtung von Yokakawa⁸⁶⁾, daß bei Behandlung der nativen Kohle mit reinem Äthylendiamin die Spinkonzentration signifikant verändert wird. Diese Veränderung ist abhängig vom Inkohlungsgrad: Hoch- und niedriginkohlte Kohlen zeigen eine besonders deutliche Zunahme, am Inkohlungssprung ergibt sich keine Änderung. Diese Effekte sind nur teilweise reversibel und

werden mit Komplexbildung bzw. Bildung von anionischen Semichinon-Radikalen interpretiert. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit der Messung der ESR-Spektren eine Methode zur Verfügung steht, die Auskunft darüber gibt, ob und gegebenenfalls auf welche Weise die Reduktion mit solvatisierten Elektronen die Radikalkonzentration und -art beeinflusst.

Mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie konnten dagegen bisher nur wenig Beiträge zur Ermittlung der Kohlestruktur geleistet werden. Das liegt zum einen an der Unlöslichkeit der Kohlen, zum anderen an dem unspezifischen Spektrum der Extrakte, das nur aus einer breiten Flanke besteht. De Ruiter und Tschamler⁸⁷⁾ gelang es jedoch, über Quantifizierung mit Hilfe von Modellsubstanzen die "Aromatizität" von Extrakten zu bestimmen. Die so erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen der IR-Analyse überein.

Informationen über die Größe des aromatischen Systems in den Kohlen können mit Hilfe der Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenz-Spektroskopie erhalten werden. Steinkohlenteerfraktionen wurden so von Zander⁸⁸⁾ auf ihren Gehalt an vielkernigen, aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Lösliche Steinkohlenderivate untersuchten Hombach⁸⁹⁾ und Retcofsky u. Mitarbeiter⁹⁰⁾. Sie fanden ein breites Maximum bei 490 nm mit gering ausgeprägten, aufgesetzten Schultern. Die Spektren lassen auf das Vorhandensein vielkernig-kondensierter Aromaten schließen, die drei oder mehr Ringe pro Einheit beinhalten. Die Fluoreszenz-Spektroskopie ist nun eine Methode, mit der Veränderungen im Aromatgerüst der Kohle besonders gut nachgewiesen werden können. Sie sollte also für die Analytik der Reduktionsprodukte eine geeignete Methode sein.

3. Die Reduktion mit "blauen Lösungen"

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nun Kohlen nach Art der Birch-Hückel-Bretschneider-Reaktion mit solvatisierten Elektronen reduziert und nachfolgend durch Umsetzung mit einem Protonenspender hydriert. Abweichend von der Birch-Hückel-Reduktion, bei der Natrium in flüssigem Ammoniak eingesetzt wird, sollten in diesem Fall solvatisierte Elektronen in speziellen Äthern verwendet werden. Bei diesen Äthern handelt es sich im einfachsten Fall um 1,2-Dimethoxyäthan (DME) oder um die Dimethyläther des Triäthylenglykols ("Triglyme") bzw. höherer Homologer. Alle diese "Glymes" sind exzellente Solvatisierungsmittel für Elektronen, wenn Alkalimetall in ihnen gelöst wird. Es kommt dann - bei Temperaturen unterhalb 0°C - zur Bildung der vom NH_3/Na -System bekannten "blauen Lösung".

3.1. Zur Natur der "blauen Lösungen"

Die Natur der Lösungen von Alkalimetall in flüssigem Ammoniak war Objekt einer großen Zahl chemischer und physikalischer Untersuchungen in den letzten hundert Jahren. Berücksichtigt man jedoch neuere Übersichtsartikel⁹¹⁻⁹⁴⁾, so findet man bis heute keine komplette Übereinstimmung bei der Erklärung der Lösungsphänomene. Die meisten Autoren schlagen jedoch unterschiedliche Modelle in Abhängigkeit von der Konzentration vor. Nur bei sehr kleinen Konzentrationen ($< 0.005 \text{ m}$) liegen - wie ursprünglich angenommen⁹⁵⁾ - "freie", solvatisierte Elektronen und von Ammoniakmolekülen umgebene Metallkationen vor. Die "freien" Elektronen sollen sich dabei in Lösungsmittelkäfigen aufhalten. Bei höheren Konzentrationen ($0.005 - 1.0 \text{ m}$) tauchen dann Spezies vom Typ Me^- oder Me_2 auf. Bei Konzentrationen oberhalb 1 m verfärben sich die Lösungen und bekommen ein bronzefarbenes Aussehen.

farbenes Aussehen. Dies wird mit solvatisierten Kationen erklärt, die durch Elektronen zusammengehalten werden. Diese Lösungen ähneln dann elektronisch dem metallischen Zustand des eingesetzten Metalls⁹⁶⁾. Die Lösungen von Alkalimetall in Aminen wie Äthylendiamin o.ä. und Amiden wie HMPT sind in ihrer Natur mit denen des Ammoniaks vergleichbar.

Die "blauen Lösungen" in den oben erwähnten Äthern unterscheiden sich jedoch davon in einigen Beziehungen. Ein grundsätzlicher Unterschied ist bei den Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich erkennbar: Sowohl bei den Lösungen in N-haltigen Medien als auch bei denen in Äthern zeigt sich ein breites Maximum im Bereich von 700 bis 900 nm. Dieses Maximum wird von Fowles et al.⁹⁷⁾ einer e_2^- -Spezies zugeordnet, die sich in Lösungsmittelkäfigen aufhält. Zusätzlich erscheint bei stickstoffhaltigen Lösungsmitteln im nahen Infrarot-Bereich bei 1300-1500 nm ein zusätzliches Maximum, das ungepaarten Elektronen in Solvathüllen zugeordnet wird. Diese Zuordnung wird durch den Befund gestützt, daß nur bei Auftreten dieser Bande ein ESR-Signal beobachtbar ist. Die Intensität des Singulett im ESR-Spektrum ist außerdem direkt proportional zum Extinktionskoeffizienten dieser Bande im nahen IR. Das stärkste Signal zeigt sich bei Lösungen von Alkalimetall in flüssigem Ammoniak, während es bei entsprechenden in HMPT bzw. den genannten Aminen mit Ausnahme von Methylamin nur schwächer beobachtbar ist.

In der Literatur^{98,99)} werden nun zwei Modelle dafür vorgeschlagen, daß einerseits in Äthern Alkalimetalle diamagnetische Lösungen bilden, andererseits "blaue Lösungen" von Alkalimetall in NH_3 bzw. Aminen im ESR-Spektrum ein Singulett mit 5 G Linienbreite erzeugen:

Nach der ersten Theorie bilden sich durch Lösungsmittelkäfige

solvatisierte, spingekoppelte Elektronenpaare der Art e_2^{2-} , die im Fall der Amine, der Amide und des Ammoniaks mit dem Kernspin des Stickstoffs in Wechselwirkung treten und so ESR-Signale geben.

Das zweite Modell basiert auf der Annahme - und dafür sprechen auch die IR- und UV-Spektren der verschiedenen "blauen Lösungen"¹⁰⁰⁾ -, daß diese Systeme eine Vielzahl von Gleichgewichten ausbilden, wie sie in Abbildung 1 dargestellt werden:

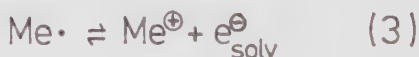
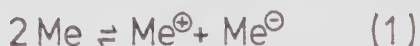


Abb. 1: Gleichgewichtsreaktionen in den "blauen Lösungen"

Gemäß Gleichung (5) ist die starke Solvation des Alkalimetall-Kations durch das Lösungsmittel dafür verantwortlich, daß nach Auflösung des Metalls das Gleichgewicht (1) nach rechts verschoben wird. Statt $\text{Me}^{\bullet}$ liegen in Äthern die Alkalimetallanionen $\text{Me}^{\ominus}$ vor, deren Absorptionsmaximum bei 700-900 nm im VIS-IR-Bereich liegt, d.h. das Gleichgewicht nach Gleichung (2) ist weitgehend nach links verschoben. Im Falle der genannten Stickstoffverbindungen dagegen dissoziiert - wahrscheinlich wegen der höheren Dielektrizitätskonstanten - das Alkalimetall-Anion nach den Gleichungen (2) und (3), wobei die entstehenden ungepaarten Spins ein ESR-Signal hervorrufen

und die zusätzliche Bande im nahen IR bei 1500 nm erzeugen^{*)}. Insgesamt bleibt festzuhalten, daß bei den in dieser Arbeit verwendeten Äthern vermutlich ein Alkalimetall-Anion die elektronen-übertragende Spezies ist.

3.2. Folgeprodukte der Reduktion mit "blauen Lösungen"

Über die Möglichkeiten der Reduktion von Aromaten mit "blauen Lösungen" von Alkalimetall in Ammoniak oder Amidn und die Natur der entstehenden Reduktionsprodukte sind mehrere zusammenfassende Artikel erschienen. Davon erwähnt seien an dieser Stelle die Zusammenfassungen von Watt¹⁰¹⁾, Smith¹⁰²⁾, Birch^{103,104)}, House¹⁰⁵⁾ und Hückel¹⁰⁶⁾, in denen sowohl die Reduktionsprodukte der unterschiedlichen Verbindungen vorgestellt werden als auch eine Diskussion des möglichen Reaktionsmechanismus' erfolgt.

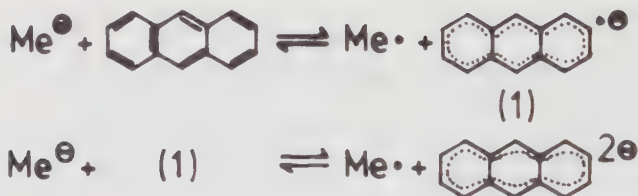
Für die Reaktion aller "blauen Lösungen" kann danach für das Naphthalin der folgende erste Reaktionsschritt angegeben werden:



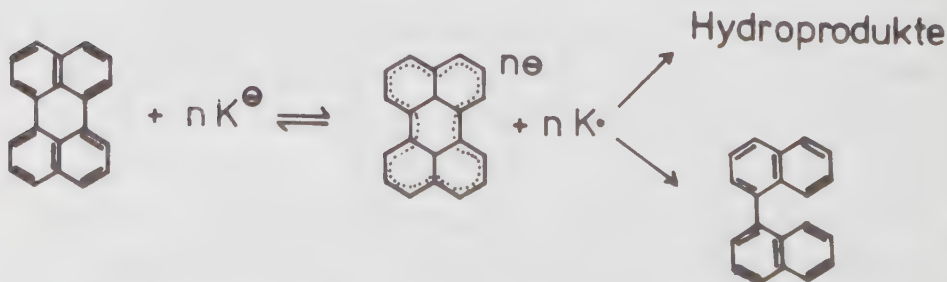
Es kommt also im erstem Schritt zur Bildung eines Radikalanions, welches - das deuten die weiteren Reaktionspfeile an - Reaktionen unterschiedlicher Art eingehen kann.

^{*)} Nach Schulte-Frohlinde et al. absorbieren solvatisierte Elektronen, die durch Bestrahlung von Eis bei 77 K erzeugt wurden, bei 630 nm und zeigen gleichzeitig ein ESR-Signal mit einem g-Wert nahe 2.0014, während die $e_2^-(H_2O)$ -Spezies diamagnetisch ist und Licht im Bereich von 700-1400 nm absorbiert.¹³⁸⁾

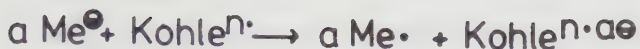
Beim Anthracen kommt es zur Ausbildung von Dianionen nach folgendem Schema:



Ursache für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten sind die Reduktionspotentiale. So beträgt das polarographisch ermittelte Halbstufenpotential für Naphthalin -2.55 V, dasjenige für die erste Stufe des Anthracens -1.97 V, für die zweite Stufe -2.50 V (Werte für Messungen in DME nach ¹⁰⁷). Folgereaktionen bei hydrolysierender Aufarbeitung können auf der einen Seite Kondensations- und Abbauprodukte, auf der anderen Seite die typischen teilhydrierten Birch-Produkte liefern. So reagiert Perylen auf folgende Weise¹⁰⁹:



Bei der Reaktion von Kohle mit solvatisierten Elektronen wird im ersten Reaktionsschritt ein "Polyanion" nach folgender Gleichung gebildet werden:



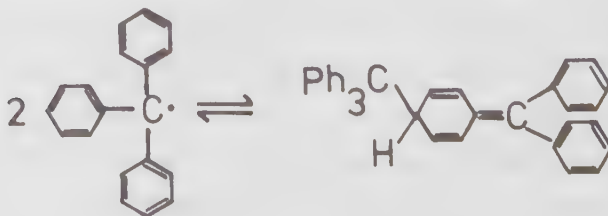
Die negativen Ladungen werden dabei sowohl an Heteroatomen lokalisiert als auch durch die Aromaten im Kohlegerüst delokalisiert. Diese Polyanionen könnten nun nach Art der beschriebenen Reaktion beim Perylen zu kleineren Aromateinheiten abgebaut werden. Reduktionen nach Art der Birch-Reaktion sollten außerdem zu "buckligen", mehr oder weniger gesättigten Cycloaliphatsstrukturen führen sowie voraussichtlich Bindungsspaltungen an den Heteroatom-, Methylen- und Äthylenbrücken, die die Aromateinheiten der Kohle nach unseren Modellvorstellungen miteinander verbinden, auslösen. Insgesamt wird so eine Erhöhung der Löslichkeit der Reaktionsprodukte gegenüber der nativen Kohle plausibel.

Es soll an dieser Stelle jedoch noch näher auf die Möglichkeit von Spaltungsreaktionen eingegangen werden, da bei Behandlung der Kohle mit der "blauen Lösung" - wie später gezeigt wird - tatsächlich Bindungsspaltungen zu beobachten sind. Seit langem ist bekannt, daß Alkyl-aryl-äther und Aryl-aryl-äther sehr leicht durch Natrium in flüssigem Ammoniak gespalten werden^{110,111}). K. Ziegler erarbeitete auf Basis dieser Ätherspaltungen Darstellungsmöglichkeiten für die unterschiedlichsten alkalimetall-organischen Verbindungen¹¹²⁻¹¹⁴). Aliphatische Äther lassen sich dagegen nicht auf gleiche Art spalten, so daß sie geeignete Lösungsmittel für die zur Diskussion stehenden Reduktionen sind. Organische Sulfide werden mit Hilfe "blauer Lösungen" sehr viel leichter gespalten^{115,116}), Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen in Aminen sind dagegen etwas stabiler, da Stickstoff weniger elektronegativer als Schwefel oder Sauer-

stoff ist¹¹⁷⁾. Dennoch werden auch hier Spaltungen beobachtet, die z.B. zur Öffnung von N-Heterozyklen führen können.

Die Spaltung von C-C-Bindungen wurde zuerst bei Aryl-äthan-Verbindungen beobachtet, bei denen bereits eine geschwächte C-C-Bindung vorliegt^{*)118)}. Ziegler¹¹⁵⁾ beschreibt auf dieser Basis eine Methode zur Darstellung von Diphenylmethyl-Kalium aus 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan. Die Spaltung von Triphenylmethan-Derivaten wurde dagegen erst in neuerer Zeit untersucht. Theilacker und Mitarbeiter¹²¹⁻¹²³⁾ beschreiben die Spaltung von Tri- bzw. Diphenylmethanen und Arylfluoren-Derivaten, die alle bei Umsetzung mit K-Na-Legierung in einem polaren aprotischen Lösungsmittel eine Spaltung von C-C-Bindungen erfahren. Man kann also erwarten, daß auch bei der Reduktion von Kohle mit Hilfe einer "blauen Lösung" von Kalium in geeigneten Solventien C-C-Bindungen gespalten werden können.

^{*)} Nach Lankamp et al.¹¹⁹⁾ bzw. Staab und Mitarbeitern¹²⁰⁾ liegen nur Di- und unsubstituierte Tetra- bzw. Pentaphenylderivate als Äthane vor, während den Dimeren des Tritylradikals bzw. in den Phenylgruppen substituierter Diphenyl-Methylradikale folgende Struktur zukommt:



3.3. Die angewendeten Reduktionsmethoden

3.3.1. Die Lösungsmittel

Wie bereits in Abschnitt 2.1 ausgeführt worden ist, eignen sich die "blauen Lösungen" von Alkalimetall in flüssigem Ammoniak nur wenig zur Reduktion von Kohlen. Bei der Verwendung von Diäthylamin bzw. Äthylendiamin zeigte es sich, daß in jedem Falle Reaktionsprodukte der Lösungsmittel in das Kohleprodukt chemisch eingebunden werden und so - da über die Natur dieser Produkte nur wenig bekannt ist - die Analyse verfälschen.

In einer ersten Versuchsreihe wurde nun eine Mischung von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Triglyme als Lösungsmittel für das Alkalimetall (in diesem Falle K-Na-Legierung im Verhältnis 4:1) eingesetzt. Die Beobachtung, daß HMPT Alkalimetall unter Bildung solvatisierter Elektronen löst, wurde von Normant¹²⁴⁾ und Fraenkel¹²⁵⁾ unabhängig voneinander veröffentlicht. Von ihnen wird beschrieben, daß Lithium, Natrium und Kalium bis etwa 1 m in HMPT löslich sind und die Lösungen von Lithium und Natrium ca. 6 Stunden, die von Kalium nur etwa 15 Minuten bei Raumtemperatur stabil sind. (Zur Chemie der "blauen Lösungen" von Alkalimetall in HMPT siehe den Übersichtsartikel¹²⁶⁾.) In eigenen Versuchen konnte nun gezeigt werden, daß eine Inkubationszeit von ca. 1 Stunde benötigt wird, bis die blaue Farbe stabil bleibt. Außerdem benötigt man einen Überschuß an Alkalimetall, um über längere Zeit die "blaue Lösung" erhalten zu können, da es zu einer merklichen Reaktion der solvatisierten Elektronen mit dem Lösungsmittel kommt. Es zeigt sich also, daß auch HMPT gegenüber dem reduktiven Angriff durch die solvatisierten Elektronen ebenso wie die häufiger verwendeten Amine nicht stabil genug ist. Auch bei Verwendung von HMPT als Lö-

Lösungsmittel bei der Reduktion von Kohle muß befürchtet werden, daß Reduktionsprodukte in die Kohle eingebaut werden. Die Elementaranalysen (s. S.107) bestätigen diese Vermutung.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurde deshalb im weiteren auf die Dimethyläther von Glykolen unterschiedlicher Kettenlänge zurückgegriffen. Das Auftreten von solvatisierten Elektronen beim Lösen von Alkalimetall in diesen Äthern wurde erstmals von Down, Lewis, Moore und Wilkinson 1957 beschrieben¹²⁷⁾. Genauere Untersuchungen über die Natur dieser Lösungen und die Löslichkeiten der Alkalimetalle in ihnen wurden von dieser und anderen Arbeitsgruppen in den folgenden Jahren ausgeführt^{99,128-131)}. Tabelle 1 zeigt die Löslichkeiten von Alkalimetall in den unterschiedlichen Lösungsmitteln:

Lösungs- mittel	Alkali- metall	Löslichkeit bei 20°C	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$	bei 0°C	bei -62°C	Lite- ratur
DME	K	$4 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	99,128
DME	K/Na-Leg.	$4 \cdot 10^{-4}(\text{Na}), 5 \cdot 10^{-4}(\text{K})$		$8 \cdot 10^{-4}(\text{Na})$	-	128
Di- glyme	K/Na-Leg.	$1 \cdot 10^{-2}(\text{Na}), 1.6 \cdot 10^{-2}(\text{K})$		-	-	128
Tri- glyme	K	-		$2 \cdot 10^{-1}$	-	128, 129
"Octa- glyme"*)	K	$4 \cdot 10^{-1}$		$6 \cdot 10^{-1}$	-	132
HMPT	Li,Na,K	$\ll 1$		-	-	126
NH ₃ (fl)	K	- 33°C: $\gg 1$		-	-	96

Tab. 1: Die Löslichkeiten von Alkalimetallen in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

*) Mit "Octaglyme" wird hier das verätherte Polyäthylenglykol 400 bezeichnet, das einen mittleren Polymerisationsgrad von 8 hat.

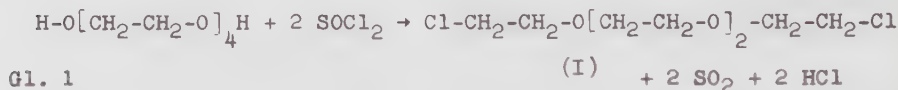
Obwohl die Löslichkeit der Alkalimetalle in den Äthern, d.h. die aktuelle Konzentration an solvatisierten Elektronen bzw. Alkalimetall-Anionen als reduzierende Agenzien, geringer ist als bei den N-haltigen Lösungsmitteln, können diese Systeme dennoch eingesetzt werden, indem mit überschüssigem Alkalimetall gearbeitet wird. In dem Maße, wie nun Elektronen auf das Kohlegerüst übertragen werden, löst sich weiteres Metall, das Lösungsmittel dient somit nur als Überträgermedium für die Elektronen.

Es konnte nun im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß die "blauen Lösungen" in DME bzw. Mischungen aus DME und Triglyme bei Temperaturen von -50°C und strengem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit über Tage stabil waren. Nach Zersetzung der "blauen Lösungen" konnten keine Reaktionsprodukte der Äther gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die "blauen Lösungen" in den unterschiedlichen Glymes stellen also ein gutes Reduktionsmedium für Kohle dar, weil es nicht - wie bei HMPT oder Aminen zu einer Verfälschung der Analysen durch Nebenprodukte aus Lösungsmittelreaktionen kommen kann. Zusätzlich besitzen diese Lösungen ein höheres Reduktionspotential als entsprechende in flüssigem Ammoniak, da die Alkalimetall-Kationen ähnlich wie mit Kronenäthern sehr stark solvatisiert werden und so die Elektronen besonders leicht zur Verfügung gestellt werden (s. S. 16).

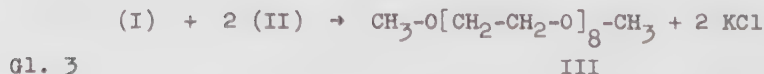
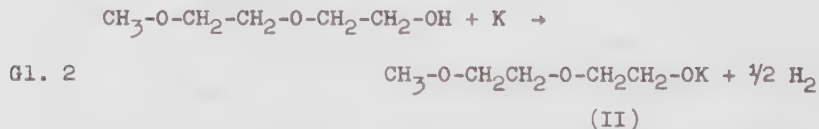
Im Gegensatz zu DME, Di- und Triglyme, welche kommerziell erhältliche Produkte sind, mußten die höheren Glymes synthetisiert werden. Dazu stehen zwei unterschiedliche Wege zur Verfügung. Zum einen hat man die Möglichkeit, kommerzielle Polyäthylenglykole des gewünschten Molekulargewichtsmittels zu veräthern, was wahlweise mit Methylchlorid nach Umsetzung des Polyäthylenglykols mit Natriumhydrid oder mit Dimethylsulfat nach Reaktion mit Natriumhy-

dioxid erfolgen kann. Man erhält jedoch entsprechend dem Ausgangsmaterial Produkte, die nicht unimolekular sind.

Obwohl die so dargestellten Glymes die gewünschten Solvenseigenschaften für Alkalimetall besitzen, wurde dennoch eine gezielte Synthese für 0,0'-Dimethyl-octaäthylenglykol erarbeitet. Dazu wurde Tetraäthylenglykol mit Hilfe von Thionylchlorid nach Gleichung 1 chloriert:



In einer zweiten Stufe wurde das Kaliumsalz von Methyldiglykol aus Kalium und Methyldiglykol hergestellt (Gl. 2) und 2 mol dieses Salzes dann in der Wärme ($> 100^\circ\text{C}$) mit dem chlorierten Produkt I der ersten Stufe umgesetzt (Gl. 3).



Das gereinigte Octaglyme III ist dabei etwa zu 35% der theoretisch möglichen Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Tetraäthylenglykol) zu erhalten. Wegen dieser ungünstigen Ausbeute bei gleichzeitig relativ hohem zeitlichen Aufwand und dem beträchtlichen Bedarf an Octaglyme wurden die entsprechenden Reduktionsversuche in veräthertem PEG 400 ausgeführt, das in etwa die gleichen Eigenschaften besitzt

wie das entsprechende unimolekulare Produkt.*)

3.3.2. Ausführungsformen der Reduktion

3.3.2.1. Versuche in HMPT / Triglyme mit Natrium

Um die Inkubationszeiten vor Erscheinen der stabilen Blaufärbung nach Zugabe des Alkalimetalls zu vermeiden, wurde von einer Mischung aus flüssigem Ammoniak, HMPT und Triglyme ausgegangen, in der das Natrium gelöst wurde. Nach Erscheinen der Blaufärbung wurde das Ammoniak weitgehend im Vakuum abdestilliert und die Kohle (12 g) unter kräftigem Rühren eingetragen. Nach ca. 3 h wurde dann stöchiometrisch mit Methanol hydrolysiert und die Suspension in einer präparativen Ultrazentrifuge getrennt. Dabei zeigte es sich, daß ein Teil der Kohlereduktionsprodukte in HMPT löslich waren; diese konnten durch Ansäuern ausgefällt werden (Produkt b). Der im Reaktionsgemisch unlösliche Kohleanteil wurde mit Methanol erschöpfend extrahiert und danach mit verdünnter Salzsäure bzw. Wasser gewaschen (Produkt a). Anschließend erfolgte die Trocknung der Produkte im Hochvakuum. Insgesamt betrug die Gewichtszunahme der vereinigten Produkte etwa 1.2 g. Bereits dadurch wird deutlich, daß Lösungs- mittelanteile in die Kohle eingebaut worden sein müssen, denn eine Aufnahme von 1.2 g H entspräche bei einer Kohle mit 89.4% Kohlenstoff (bezogen auf die wasser- und aschefreie Substanz - waf) dem Einbau von ungefähr 1.3 Wasserstoff-Atomen je C-Atom. Die Elementaranalysen der Produkte zeigen die folgenden typischen Werte:

*) Für die Bereitstellung des verätherten PEG 400 in größeren Mengen sei an dieser Stelle Herrn Dr. W. Eisenbach und seinen Mitarbeitern herzlich gedankt.

	H	O	N
	100 C	100 C	100 C
native Steinkohle	63	3.2	1.7
Produkt a	83.5	6.3	0.8
Produkt b	97.0	8.1	2.9

Diese Werte ändern sich durch wiederholtes Waschen nicht. Man kann also davon ausgehen, daß die Reduktionsprodukte des HMPT - wie bereits bei den Aminen beobachtet^{25,26)} - in das Kohlegerüst eingebaut werden. Die Reduktion in HMPT ist also für die quantitative Untersuchung der Produkte ungeeignet, obwohl das Gesamthydrierprodukt zu 45% in Pyridin löslich war.

3.3.2.2. Reduktion in 1.2-Dimethoxyäthan (DME) mit Kalium-Natrium-Legierung^{*)}

Alle diese Versuche wurden nach einer einheitlichen Vorschrift ausgeführt (Versuchsbedingungen s. S. 107). Dazu wurde zu der nach einer Inkubationszeit von 15-30 min stabilen "blauen Lösung" so lange Kohle gegeben, bis die blaue Farbe verschwunden war (~ 8 g Kohle auf 0.15 g-Atom K + 0.065 g-Atom Na). Nach Ausbildung des Kohle-Polyanions wurde dann stöchiometrisch hydrolysiert und das Reduktionsprodukt nach Abziehen des DME erschöpfend mit Salzsäure und viel Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die so gewonnenen Produkte sind deutlich heller gefärbt als die eingesetzte Kohle.

*) Die Reduktion in DME soll im folgenden "Methode A" genannt werden.

In Variation dieses Ansatzes kann die Hydrolyse des Produktes nach Umsetzung mit den solvatisierten Elektronen auch durch eine Solvolyse mit Deuteriumoxid zur Deuterierung oder mit Alkylhalogenid bzw. Trimethylsilylchlorid zur Alkylierung bzw. Trimethylsilylierung ersetzt werden. Es stehen also nach Erzeugung des Kohlepolyanions Wege zu unterschiedlichen Kohlereduktionsprodukten offen.

Als nachteilig bei dieser Methode der Reduktion erweist sich die Verwendung von Kalium-Natrium-Legierung, da eine quantitative Bestimmung der aufgenommenen Elektronen über das Alkalimetall-Angebot nicht möglich ist, was unter anderem dadurch bedingt ist, daß Kalium und Natrium in unterschiedlichem Maße in DME löslich sind und so keine Angabe über ihren - wahrscheinlich voneinander abweichenden - Elektronentransfer auf die Kohle gemacht werden kann.

Außerdem verschwindet die Farbe der "blauen Lösung" in DME bei Kohlezugabe sehr schnell, da Feuchtigkeitsreste bzw. absorbierter Sauerstoff in Kohle mit den geringen Mengen an gelöstem Metall reagieren. Die effektive Konzentration von solvatisierten Elektronen beträgt - wie oben erwähnt - nur $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Selbst bei einem Angebot von überschüssigem Alkalimetall beobachtet man dieses Verschwinden der Blaufärbung nach Zugabe einer bestimmten Menge Kohle, ein Effekt, der vorläufig nicht erklärbar ist. Wegen dieser Schwierigkeiten wurde im weiteren auf höhere Glymes zurückgegriffen, in denen höhere Konzentrationen an gelöstem Metall zu erhalten sind.

3.3.2.3. Reduktion in Triglyme / DME (2:1) mit Kalium^{*)}

Als Standardversuch für diese Reduktion wurden folgende Bedingungen angewandt:

^{*)} Diese Reduktion wird im folgenden "Methode B" genannt.

- a) Als Lösungsmittel wurde eine Mischung von 0,0'-Dimethyl-tri-äthylenglykol (Triglyme) und DME im Verhältnis 2:1 verwendet, die es erlaubt, bei möglichst tiefer Temperatur (-50°C) zu arbeiten. Mit zunehmender Temperatur steigt die Löslichkeit des Alkalimetalls, während der reduktive Angriff auf das Lösungsmittel weitestgehend vermieden wird.
- b) Nach Zugabe des Kaliums zum gekühlten Lösungsmittel erscheint bei intensivem Rühren die Blaufärbung praktisch sofort.
- c) Die gesamte Kohlemenge (10 g) wurde auf einmal zugegeben, wobei das Gewichtsverhältnis Kalium zu Kohlen zwischen 0.1 und 1.5 pro Ansatz variiert wurde.
- d) Die Blaufärbung war auch nach Zugabe der Kohle vorhanden, was darauf hinweist, daß offenbar das Kalium schneller in Lösung geht, als der Elektronentransfer auf die Kohle erfolgt. Die Blaufärbung verschwand nur bei einem Gewichtsverhältnis Kalium/Kohle ≤ 0.5 nach 12 h Reaktionszeit. Bei diesen Ansätzen hatte dann das gesamte Alkalimetall abreagiert. Bei Gewichtsverhältnissen $\text{K/Kohle} \geq 0.8$ war die "blaue Lösung" länger als 36 h stabil und es war immer ein Überschuß Alkalimetall vorhanden.
- e) Die Hydrolyse erfolgte nach 5-12 h mit der stöchiometrischen Menge H_2O , bezogen auf das eingesetzte Kalium. Das Kohlepolyanion wurde aber auch - entsprechend Methode A - mit Deuteriumoxid umgesetzt.
- f) Bei der Aufarbeitung wurde noch intensiver als bei den Versuchen nach Methode A gewaschen, um das fester haftende Triglyme möglichst quantitativ zu entfernen.

Neben diesem Standardverfahren mit Variationen der Temperatur, der Reaktionszeit und der Gewichtsverhältnisse Kalium/Kohle wurde in weiteren Versuchen auch der Reduktionsablauf den Birch'schen Vorschriften¹⁰³⁾ angepaßt: Die Kohle wurde im Lösungsmittel aufgeschlämmt, das Alkalimetall zugegeben und bis zum Erscheinen der Blaufärbung gewartet. Die Hydrolyse erfolgte danach tropfenweise mit der - bezogen auf das eingesetzte Kalium - stöchiometrischen Menge n-Butanol, das in einem Überschuß DME gelöst war. Dies dauerte etwa 8 Stunden. Während der gesamten Zeit blieb die Lösung blau und es konnte so ein ungehinderter Elektronentransfer mit direkt nachfolgendem Hydrierschritt stattfinden. Diese Methode führte zwar nicht zu einer vermehrten Wasserstoffaufnahme, es konnte jedoch bei Solvolyse mit DME / D₂O statt DME / Butanol bei dieser Art von Versuchsführung die Aufnahme des Deuteriums im Reaktionsprodukt an Hand des IR-Spektrums beobachtet werden.

3.3.2.4. Reduktion mit Kalium in veräthertem PEG 400

("Octaglyme")

Um das Angebot an tatsächlich zur Verfügung stehenden solvatisierten Elektronen noch weiter zu erhöhen, wurde statt der Mischung Triglyme / DME in einer nächsten Versuchsserie die Mischung "Octaglyme" / DME im Volumenverhältnis 1 : 6 als Lösungsmittel eingesetzt. Diese Mischung konnte bis herab zu -25^oC verwendet werden. Bei dieser Temperatur wurden dann auch die Standardversuche in gleicher Weise wie die in Triglyme / DME ausgeführt. Bei im wesentlichen gleicher Aufarbeitung mußte das Hydrierprodukt jedoch zur Entfernung hartnäckig adsorbierter Lösungsmittelsuren noch zusätzlich mit Wasser oder Methanol extrahiert werden, was nicht besonders

günstig ist. So wird die Extraktion mit Wasser dadurch erschwert, daß das Kohleprodukt nach dem ersten Trocknen durch Wasser nicht zu benetzen ist und es so zu einem "Kriechen" des Produkts aus der Extraktionshülse kommt. Die Extraktion verliert dadurch beträchtlich an Wirksamkeit. Methanol dagegen löst auch Kohleprodukte, die durch die Reduktion gebildet werden. Eine Auftrennung dieses Extraktes in Reduktionsprodukte und Lösungsmittel ist dann jedoch nicht mehr möglich. Eine Analyse des Extraktionsrückstandes ergibt somit nur ein bedingt richtiges Bild über die Wirksamkeit der Reduktion. Eine Verbesserung der Aufarbeitungstechnik steht hier noch aus.

3.3.2.5. Nachhydrierungen

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Versuchen wurden einzelne Reaktionsprodukte einer mehrfach wiederholten Reduktion unterworfen, so z.B. ein Pyridinextrakt bzw. Extraktionsrückstand einer nach Methode A reduzierten Kohle. Dabei nahmen sowohl der Extrakt als auch der Rückstand weiteren Wasserstoff auf.

Nach Methode B wurden Reduktionsprodukte auf zwei Arten wiederholt umgesetzt:

- 1) Das Reduktionsprodukt wurde nach jeder Umsetzung nach der Standardmethode aufgearbeitet und danach erneut umgesetzt. Es wurde dabei in einer Serie eine Kohle fünfmal der Reduktion unterworfen. Das Ergebnis war ein teerig aussehendes Reduktionsprodukt, das nicht mehr von Lösungsmittelresten zu befreien war.
- 2) Einen sehr viel geringeren Zeitaufwand benötigt die zweite Methode. Danach wird die Kohle in der "blauen Lösung" aufgeschlämmt und das entstandene Polyanion über Nacht durch tropfenweise Zugabe der stöchiometrischen Menge n-Butanol hydrolysiert. Zu der nun keine solvatisierten Elektronen enthaltenden

Lösung wird erneut Kalium gegeben, das sich spontan unter Bildung der blauen Färbung löst. Es erfolgt dann eine erneute Hydrolyse auf die beschriebene Art. Diese Reduktionsschritte können nun beliebig oft wiederholt werden. Nachteilig ist gegenüber der zuerst beschriebenen Methode die Tatsache, daß Analysen der einzelnen Reduktionsstufen nicht möglich sind.

Es konnte mit beiden Varianten nachgewiesen werden, daß eine stufenweise Aufnahme von Wasserstoff erfolgt und die Reaktion nicht in einem Schritt bis an ihren theoretischen Endpunkt abläuft *). Begrenzt wurden die Nachhydrierungen dadurch, daß ein Produkt von teigiger Konsistenz entstand, das ebenfalls nicht mehr vom Lösungsmittel zu befreien war.

3.3.3. Modellreaktionen zur reduktiven Entschwefelung

Bei der sauren Aufarbeitung der Reduktionsprodukte fällt sofort die starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf. Da die Entschwefelung von fossilen Brennstoffen von großer technologischer Bedeutung ist, wurden einige Modellreaktionen ausgeführt. Dabei wurde einerseits ein durch Flotation aus Kohle abgetrennter Mineralanteil, im wesentlichen Pyrit, andererseits Dibenzothiophen einer Reduktion nach Methode B unterworfen, um das Verhalten des anorganisch bzw. des organisch gebundenen Schwefels zu überprüfen **).

*) Diese Tatsache beobachtet auch Sternberg bei der elektrolytischen Reduktion von Kohle in HMPT³⁶⁾.

**) Der organisch gebundene Schwefel soll nach Gundermann¹³³⁾ hauptsächlich in Dibenzothiophen-artigen Strukturen in der Kohle vorkommen.

Bei dem durch Flotation gewonnenen Mineralanteil wurden nach der Reduktion knapp 50% des eingesetzten Produktes zurück- erhalten, der Schwefelgehalt hatte sich um 10% relativ gegenüber dem Ausgangsprodukt verringert (39.5% S gegenüber 43.9%). Im Falle des Dibenzothiophens konnten nach Reduktion unter gleichen Bedin- gungen 82% der Ausgangsverbindung unzersetzt zurückgewonnen wer- den. Nach gaschromatographischer Analyse waren außerdem vier Pro- dukte entstanden, deren Anteil am Gesamtprodukt zwischen 0.5 und 8.7 % lag; sie wurden nicht näher identifiziert. Bei der Reduktion von Kohlen ergab sich eine Entschwefelung von ~ 23% (1.64% S ge- genüber 2.14% S in der nativen Kohle).

4. Die Charakterisierung der Reduktionsprodukte

4.1. Methode A (DME / K-Na-Legierung / -70°C)

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Produkte wurden nach der auf S. 26/27 angegebenen Methode A dargestellt. In allen Fällen wurde Kalium-Natrium-Legierung verwendet, die sich nach einer gewissen Inkubationszeit zur "blauen Lösung" in DME löste, es jedoch nicht gestattete, die verbrauchte Alkalimetall-Menge genau zu ermitteln.

4.1.1. Pyridin-Löslichkeiten, Immediat- und Elementaranalysen der Produkte^{*)}

Nach erfolgreicher Reduktion erhält man ein Produkt, das bereits visuell von der Einsatzkohle zu unterscheiden ist: Diese Produkte sind hellgrau und pulverig.

Bei einer typischen Reduktion (Vers. 1, s. S.110) wurden 30 Wasserstoffatome pro 100 Kohlenstoffatome aufgenommen ($C_{100}H_{63}O_{3.2} \rightarrow C_{100}H_{93.2}O_{3.2}$), wobei der konstante Sauerstoffgehalt einen Hinweis darauf liefert, daß es sich vermutlich um ein lösungsmittelfreies Produkt handelt (s. auch S. 37). Dieses Produkt war zu 49% in Pyridin und zu 25% in Chloroform löslich (gegenüber 12.1% Pyridin- und 1.9% Chloroform-Löslichkeit der nativen Kohle). In allen ausgeführten Versuchen wurde eine Aufnahme von 20-35 Wasserstoff-Atomen je 100 Kohlenstoff-Atome bei einfacher Reduktion beobachtet. Dabei reicht - wie Abb. 2 zeigt - bereits die Aufnahme von etwa 20 H-Atomen, um das Produkt zu über 40% in Pyridin löslich werden zu lassen (s. Vers. 3).

^{*)} Zur Ausführung der Pyridin-Extraktionen und Immediat-Analysen s. Abschnitt 6 (S. 102).

% Löslichkeit
in Pyridin

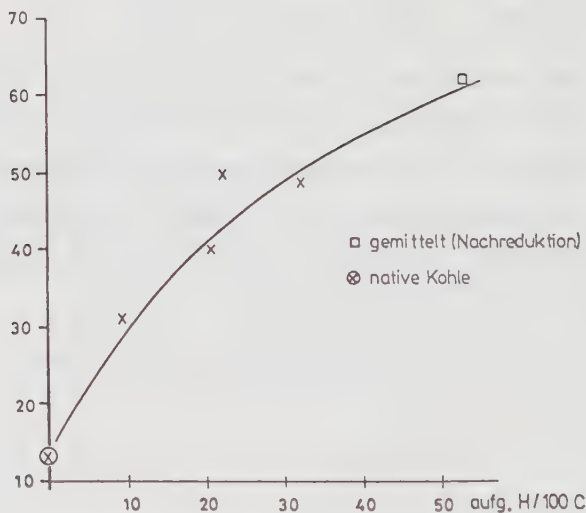


Abb. 2: Löslichkeit in Pyridin in Abhängigkeit vom aufgenommenen Wasserstoff. (Vers. 1-6, s. Tab. 9.)

Eine Aufnahme von ~ 30 H-Atomen pro 100 C-Atome ergibt ein Produkt, das zu 50% in Pyridin löslich ist. Höhere Löslichkeiten erreicht man nur, wenn mehrere Reduktionsschritte nacheinander ausgeführt werden. Die weitgehende Veränderung des Kohlegerüsts durch Reduktion zeigt sich auch an der hohen Löslichkeit des Produktes in Chloroform, einem für Kohle wegen seiner schlechten Lösungseigenschaften sonst ungebräuchlichen Lösungsmittel.*) Diese weitgehende Veränderung zeigt sich außerdem durch einen starken Anstieg der flüchtigen Bestandteile (von 23.6% auf 43.5% waf im genannten Beispiel).

*) Auch in Toluol und Essigsäureäthylester, in denen die Ausgangskohle nahezu unlöslich war, sind die Produkte zu 10 bzw. 15% löslich.

Um ein Maß für den Umsatzgrad der eingesetzten Alkalimetalle zu erhalten, kann man den elementaranalytisch ermittelten Gehalt an Wasserstoff im Produkt mit dem Wert vergleichen, der theoretisch mit der verwendeten Menge K-Na-Legierung zu erzielen ist, wobei hier davon ausgegangen wird, daß Kalium und Natrium gleichartig abreagieren. Der so berechnete "Umsatz" schwankt bei den Versuchen nach Methode A zwischen 20 und 80% (s. Tab. 9, S.110).

Weiterhin wurde versucht, in nachfolgenden Reduktionsschritten weiteren Wasserstoff einzuführen. Wie in Abb. 3 zu erkennen ist,

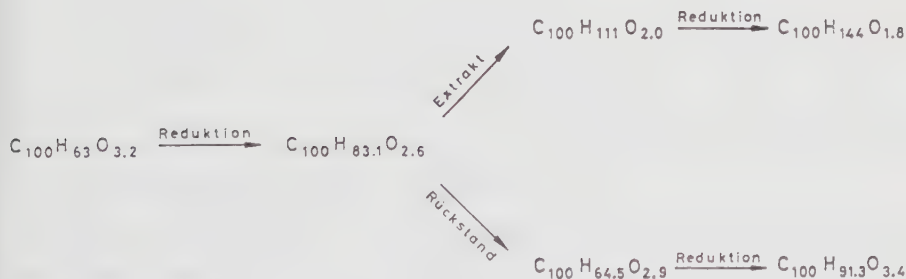


Abb. 3: Die Summenformeln typischer Reduktionsprodukte

werden im ersten Reaktionsschritt 20 H-Atome aufgenommen (Vers. 3). Dieses Produkt wird erschöpfend mit Pyridin extrahiert, wobei 40% in Lösung gehen. Die Elementaranalyse des Extrakts zeigt, daß dieser wasserstoffreicher als das Gesamtprodukt ist, während die Zusammensetzung des Rückstandes derjenigen der Ausgangskohle gleicht. Inwieweit es sich dabei um nicht reduzierte Ausgangskohle handelt, kann nicht abgeschätzt werden. Wird nun dieser Extraktionsrückstand nochmals hydriert, nimmt er wiederum knapp 30 H-Atome auf -

also im 2. Schritt der Reaktion im Rahmen der Meßgenauigkeit genau soviel wie im 1. Schritt - und ist dann zu 37% in Pyridin löslich. Damit kommt man zu einer Gesamtlöslichkeit nach zwei Hydrierschritten von 62.2% (Vers. 6).

Der Pyridinextrakt wurde ebenfalls einer weiteren Reduktion unterworfen und nahm dabei weitere 35 H-Atome auf (Vers. 5). Dieses Produkt mit einer Zusammensetzung von $C_{100}H_{144}O_{1.8}$ ist bereits von teeriger Konsistenz. Umstellung der obigen Summenformel ergibt " C_7H_{10} " als mittlere Zusammensetzung, was formal einem Dihydro-toluol, d.h. einem Methylcyclohexadien entspricht.

Man ist also mit Hilfe zweier Reaktionsschritte zu einem Produkt gekommen, dessen Wasserstoffgehalt sich gegenüber der Ausgangskohle mehr als verdoppelt hat. Dieses Produkt enthält knapp 80% Flüchtige Bestandteile.*)

In Abb. 4 (S. 37) sind die Ergebnisse der Stufenreduktion noch einmal zusammengefaßt. Es lassen sich also nach dieser Methode pro Reduktionsstufe etwa 30 H-Atome/100 C-Atome einführen, wobei es keine Rolle spielt, ob man von nativer Kohle, reduzierter Kohle oder sogar deren Extrakten bzw. Rückständen ausgeht. Mittelt man nun in der vorgestellten Reduktionsreihe die Summenformeln der zweifach reduzierten Produkte, kommt man zu einem Kohlederivat der Formel $C_{100}H_{118}O_{2.6}$, d.h. es werden knapp 60 H-Atome gegenüber der Ausgangskohle aufgenommen, was einer Verdoppelung des Wasserstoffgehaltes entspricht. Daß mit dieser Verdoppelung jedoch das Maximum

*) Eine genaue Bestimmung der "Flüchtigen Bestandteile" nach der normierten Methode ist nur bedingt möglich, da das Produkt im $800^{\circ}C$ heißen Ofen spontan entflammt.

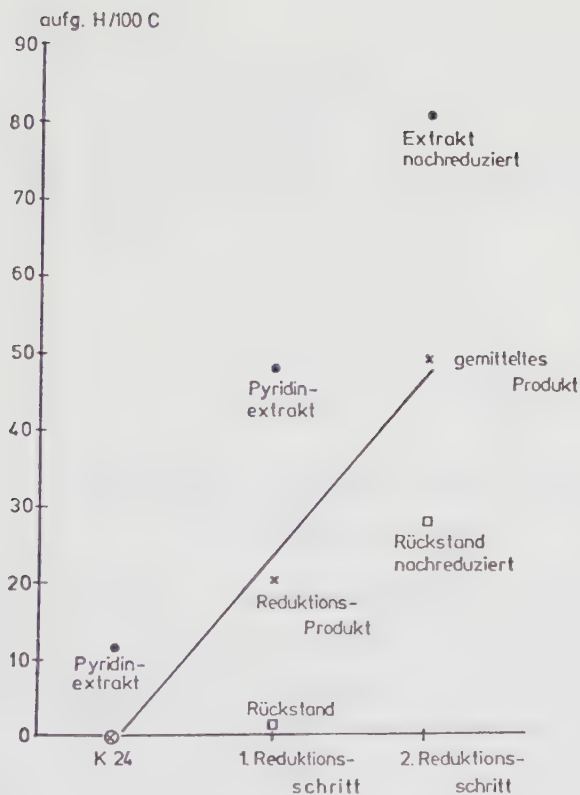


Abb. 4: Ergebnisse der Stufenreduktion

für die Wasserstoffaufnahme noch nicht erreicht ist, wurde durch weitere Reduktionsstufen an Produkten nachgewiesen, die nach Methode B gewonnen wurden (s. S. 66).

Zur Frage des anhaftenden Lösungsmittels, das bei fast allen bisher beschriebenen chemischen Umwandlungen der Kohle nicht mehr quantitativ vom Produkt zu entfernen war, sei auf die O:H-Verhältnisse der hier gewonnenen Produkte verwiesen, die Abb. 5 wiedergibt:

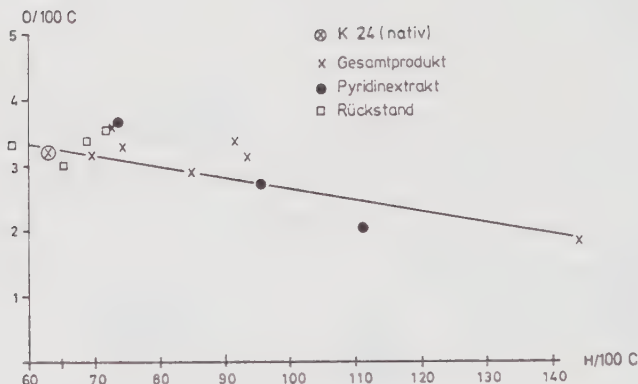


Abb. 5: Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit
von der Wasserstoffaufnahme

Es zeigt sich, daß der Sauerstoffgehalt mit steigender Wasserstoffaufnahme leicht sinkt. Es ist wahrscheinlich, daß kein Lösungsmittel an den Produkten haftet, wenn man die Streubreite der Analysendaten (± 0.5 O-Atome/100 C-Atome) betrachtet, die hier wohl die Grenze der analytischen Genauigkeit darstellt. Ein nach dieser Methode gewonnenes Produkt kann so mit relativ großer Sicherheit als ein von Nebenprodukten freies Kohlederivat angesehen werden. Diese Annahme wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, daß es durch die Reaktion zu praktisch keiner Gewichtszunahme gegenüber der Einsatzkohle kommt. Die Produktausbeuten schwanken bei 10 g Ausgangskohle zwischen 8.5 und 10.5 g.^{*)}

*) Theoretisch bedeutet die Aufnahme von 30 H-Atomen je 100 C-Atome eine Gewichtszunahme bei 10 g Kohle von etwa 250 mg. Im gegenläufigen Sinne ändert sich durch Abbau des Pyrits der Gehalt an Mineralien.

4.1.2. IR-Spektroskopische Untersuchung der Produkte

Aussagen darüber, in welchen Positionen des "Kohlemoleküls" der eingeführte Wasserstoff eingebaut wird, können nur mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie gemacht werden. Dazu sind in Abb. 6 die Infrarot-Spektren von nativer Steinkohle und einem Reduktionsprodukt gegenübergestellt.

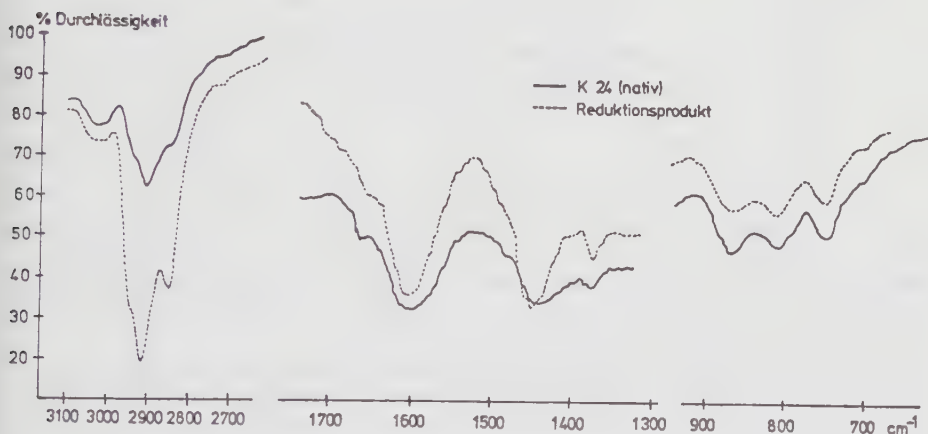


Abb. 6: Typische IR-Spektren nativer und reduzierter Steinkohlen

Nach heutiger Interpretation werden den Banden folgende Schwingungen im Kohlegerüst zugeordnet⁵²⁾:

- 3300 cm⁻¹: OH-Valenzschwingungen
- 3050 cm⁻¹: CH_{arom}-Valenzschwingungen
- 2945-2845 cm⁻¹: CH_{aliph}-Valenzschwingungen (symm. und unsymm.)
- 1600 cm⁻¹: 1) arom. C=C-Valenzschwingungen

("Atmungsschwingung" der aromatischen Struktureinheiten, deren Intensität durch polare

Gruppen und/oder Substitution verstärkt ist)

- 2) C=O-Valenzschwingungen von Chinon-artigen Strukturen, die durch starke Wasserstoffbrücken verschoben sind

- 1450 cm^{-1} : 1) Methyl-, Methylen-Deformationsschwingungen
2) aromatische Valenzschwingungen
3) CH-Deformationsschwingungen, die durch Wasserstoffbrückenbildung verschoben sind

1375 cm^{-1} : symmetrische Methyl-Deformationsschwingung

1040 cm^{-1} : mineralische Bestandteile

870 cm^{-1} }
810 cm^{-1} } CH_{arom}- "out-of-plane"-Schwingungen.
750 cm^{-1} }

Vergleicht man nun die IR-Spektren von nativer Kohle und Reduktionsprodukt, so ist bei letzterem eine starke Zunahme der Extinktion der Methyl-, Methylen- und Methin-Banden zu beobachten. Dagegen ist die Abnahme der Bandenintensität der aromatischen CH-"out-of-plane"-Schwingungen im Bereich zwischen 700 und 900 cm^{-1} nicht so drastisch. Die Abnahme der Intensität dieser Banden wird deutlicher, wenn man in Abb. 7 die Infrarot-Spektren der Extrakte betrachtet.

Beim Chloroform-Extrakt, dessen hoher Gehalt an Methylgruppen auffällt, scheint es sich bereits um ein weitgehend aliphatisches Gemisch zu handeln, das immerhin bereits 25% des Reduktionsprodukts repräsentiert. *)

*) In allen ausgewerteten Versuchen sind keine Ätherbanden bei 1100 cm^{-1} beobachtbar, was als weiterer Beweis für die Lösungsmittelfreiheit der Produkte gelten muß.

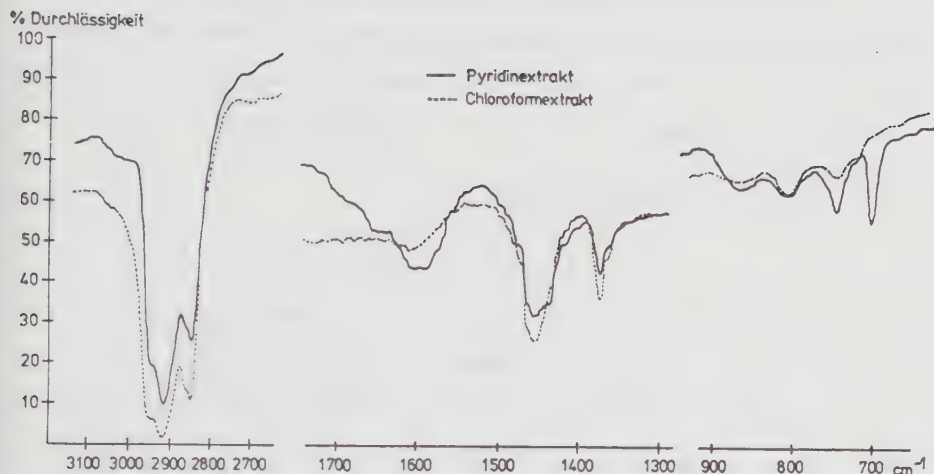


Abb. 7: IR-Spektren der Pyridin- und Chloroform-
Extrakte reduzierter Steinkohle

4.1.2.1. Quantitative Auswertungen

Im weiteren soll nun die Veränderung typischer IR-Banden quantitativ an Hand der maximalen, spezifischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max}^*$ mit fortschreitender Reduktion untersucht werden. Dieses Verfahren wird für die Banden 2915 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} und 810 cm^{-1} angewendet. Die Bande der symmetrischen Methyl-Deformationsschwingung (1375 cm^{-1}) wird dagegen über ein unten beschriebenes Inkrementverfahren so ausgewertet, daß der absolute Gehalt an Methylgruppen bestimmt werden kann.

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde die Kohle nach einem von Oelert^{52,54)} für Kohle und Folgeprodukte entwickelten Verfah-

ren in KBr bzw. RbJ vermahlen (2.4 mg Kohle in 400 mg Alkalihalogenid) und dann zu Preßlingen verarbeitet.^{*)} Für diese Preßlinge gilt über den erforderlichen Konzentrationsbereich das Lambert-Beer'sche Gesetz, so daß die Banden nach folgender Formel ausgewertet werden können (wegen des unbekannten Molekulargewichts muß auf den spezifischen Extinktionskoeffizienten zurückgegriffen werden):

$$\epsilon_{\max}^* = \frac{\log I_0 - \log I}{f} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right]$$

mit I_0 = Transmission am Bandenfußpunkt

I = Transmission am Bandenmaximum

f = Flächenkonzentration $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right]$

g = Einwaage an Kohle/Fläche des Preßlings

Die Grundlinien bei teilweise starkem Untergrund der Spektren werden ebenfalls nach dem Oelert'schen Verfahren für alle ausgewerteten Spektren gleichartig gezogen, so daß die Voraussetzungen für einen direkten Vergleich der Spektren gegeben sind. Die größte Fehlerquelle bei Ermittlung der exakten Extinktionskoeffizienten wird die mögliche Inhomogenität der Kohleverteiung im Preßling darstellen, die besonders bei kurzer Mahldauer zu beobachten ist. Dieser Fehler beträgt in Übereinstimmung mit den Oelert'schen Befunden in jedem Fall weniger als 10%, alle anderen möglichen Fehlerursachen wie Einwägefehler, Geräteeinstellung etc. fallen demgegenüber nicht ins Gewicht.

^{*)} Die für diese Arbeit ausgewerteten Spektren wurden ausschließlich in RbJ vermessen, wodurch besonders im Bereich 3000-1600 cm^{-1} eine Intensitätsverbesserung der einzelnen Banden erreicht wurde¹³⁴⁾.

In Abb. 8 wird nun die Veränderung der Extinktionskoeffizienten der repräsentativen aliphatischen CH-Valenzschwingung (2915 cm^{-1}) und der in ihrer Interpretation umstrittenen Bande bei 1600 cm^{-1} mit Fortschreiten der Wasserstoffaufnahme aufgetragen:

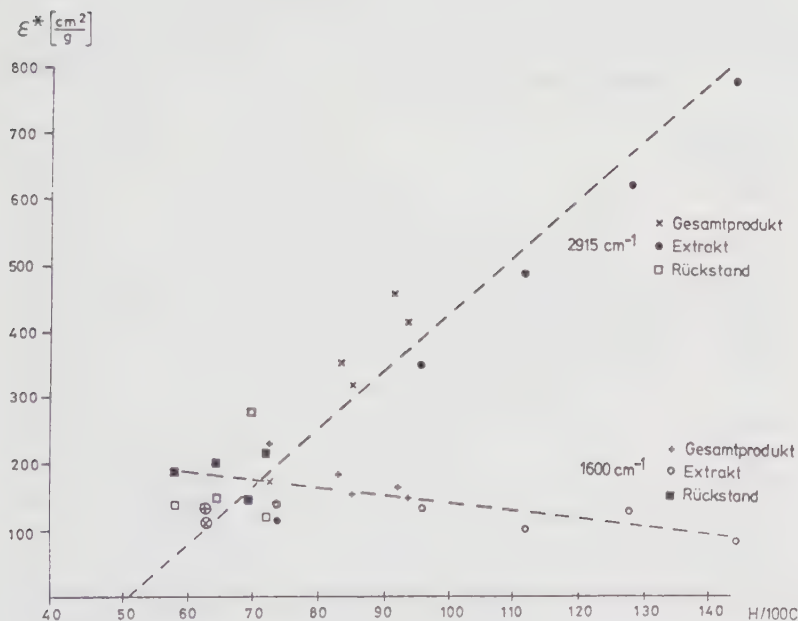


Abb. 8: Veränderung der maximalen Extinktionskoeffizienten im IR. (Vers. 1-7, s. Tab. 9, 10.)

In diesem Diagramm erkennt man deutlich, daß der Gehalt an aliphatischem Wasserstoff mit der Reduktion sehr stark ansteigt (ϵ_{max}^* 2915 cm^{-1} verachtfacht sich im Zuge der Reaktionen). Der Extinktionskoeffizient der Bande 1600 cm^{-1} nimmt dagegen nach Behandlung der Kohle mit solvatisierten Elektronen nur geringfügig ab. Die von vielen Autoren bevorzugte Zuordnung dieser Bande zu einer $\text{C}=\text{O}$ -

Valenzschwingung, deren Absorption durch äußerst starke Wasserstoffbrücken bathochrom verschoben ist, wird durch diesen Befund wohl widerlegt, denn carbonylhaltige Strukturelemente würden mit Sicherheit bevorzugt reduziert, da das Reduktionspotential $\text{Ar} + e^- \rightleftharpoons \text{Ar}^\ominus$ höher ist als das für $\text{C=O} + e^- \rightleftharpoons \dot{\text{C}}-\text{O}^\ominus$.

Diese These wird auch durch das Ergebnis gestützt, daß der Extinktionskoeffizient der Bande 1600 cm^{-1} unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Proben ist, wie in Abb. 9 gezeigt werden kann.

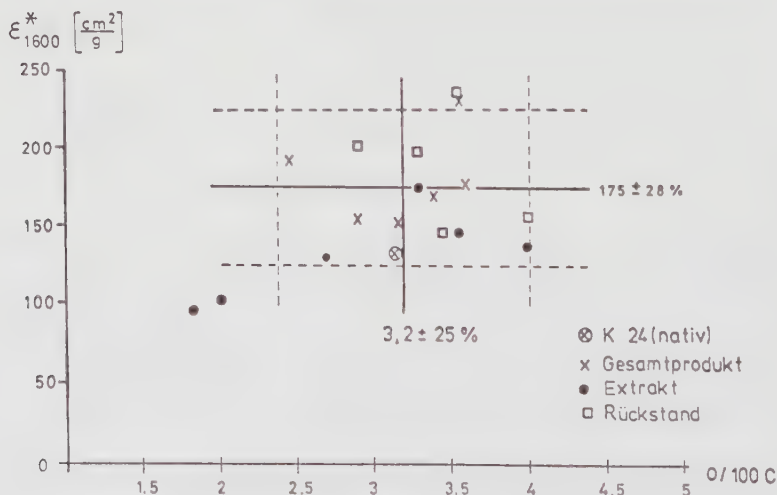


Abb. 9: Unabhängigkeit der Bande 1600 cm^{-1} vom Sauerstoffgehalt (Vers. 1-7, s. Tab. 9, 10)

Diese Ergebnisse erlauben mit einiger Sicherheit den Schluß, daß die Bande 1600 cm^{-1} auf "Atmungsschwingungen" der Aromat-Grundkörper zurückzuführen ist, wobei der Extinktionskoeffizient durch asymmetrische Substitution (oder polare Gruppen) vergrößert wird. Die beobachtete Abnahme der Bande im Zuge der Reduktion erklärt sich dann zwangloser mit einer Teilhydrierung dieser Aromatbezirke

nach Art der Birch-Hückel-Reaktion.

Dieser Eingriff in die aromatischen Systeme ist jedoch nicht so dramatisch wie erwartet. Das wird auch an dem Verhalten der Bande 810 cm^{-1} , die als repräsentativ für die aromatischen CH-Schwingungen ausgewählt wurde, deutlich.

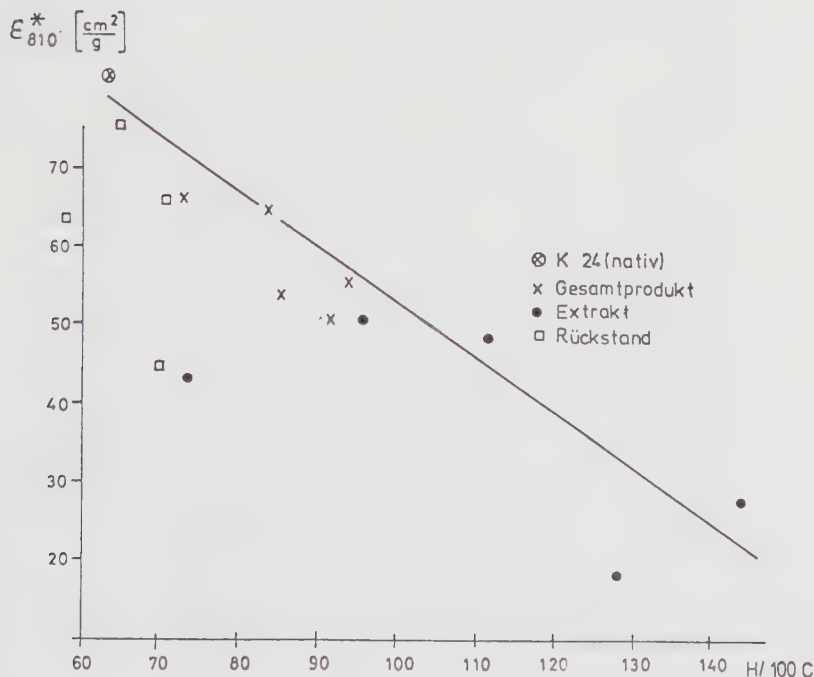


Abb. 10: Veränderung des maximalen Extinktionskoeffizienten der Bande 810 cm^{-1} (Vers. 1-7, s. Tab. 9, 10).

Mit fortschreitender Reduktion bleibt in jedem Falle ein Teil der aromatischen Strukturen bestehen ($\epsilon^*_{810\text{ cm}^{-1}}$ nimmt nur etwa um

60% ab)*). Dieser Befund kann bereits als Hinweis darauf gelten, daß bei Kohlereduktion nach der beschriebenen Methode nicht nur Birch-analoge Produkte entstehen, sondern Spaltungsreaktionen zwischen den Struktureinheiten der Kohle ablaufen müssen und die beobachtete Wasserstoffaufnahme dann u.a. zur Bildung von Methylgruppen führt.

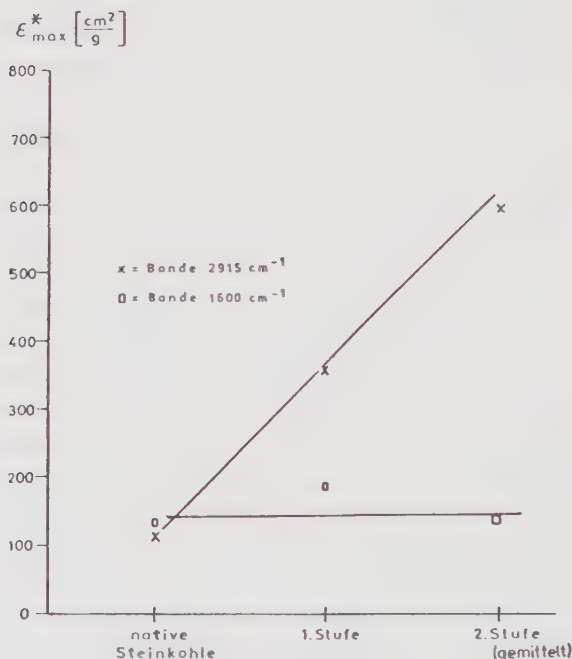


Abb. 11: Veränderung der maximalen Extinktionskoeffizienten im IR des Gesamtproduktes nach Stufenreduktion. (Vers. 3,5,6.)

*) Die relativ starke Streuung der Werte in diesem Diagramm ist u.a. dadurch bedingt, daß eine Festlegung der Untergrundlinie in diesem Bereich besonders schwierig und damit zum Teil willkürlich ist.

Die Wirksamkeit der in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Nachreaktionen und die dadurch gegebenen Möglichkeiten der weiteren Reduktion werden auch durch die Infrarotspektren der Produkte unterstützt.

Man erkennt hier - und das gilt auch für die Extrakte (Abb. 12) und Rückstände (Abb. 13) - die starke Zunahme an aliphatischem Wasserstoff bei nur geringfügiger Abnahme der aromatischen Bezirke.

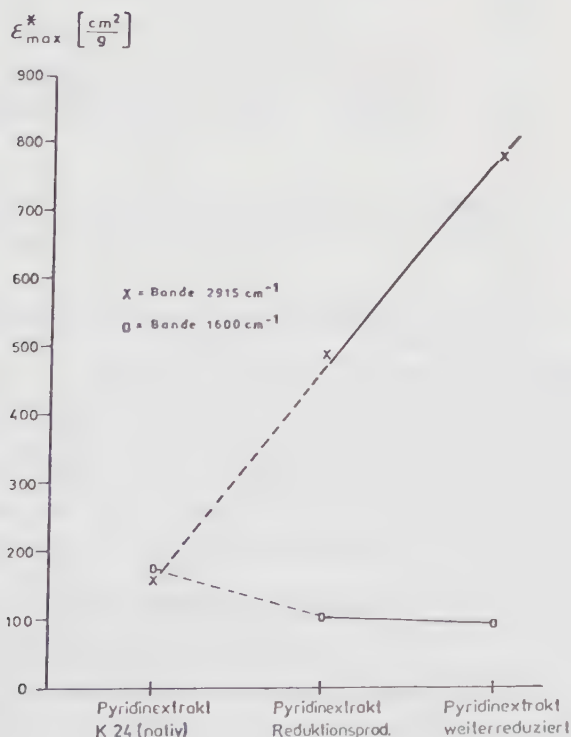


Abb. 12: Veränderung von $\epsilon_{\max}^*$ für Pyridinextrakte bei Stufenreduktion (Vers. 3, 4, 5, Tab. 10).

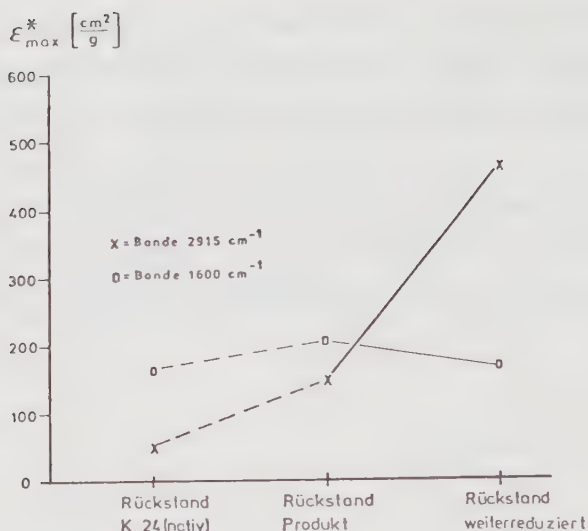


Abb. 13: Veränderung von $\epsilon_{\max}^*$ für Pyridinextraktionsrückstände bei Stufenreduktion (Vers. 3 u. 6, Tab. 10).

4.1.2.2. Quantitative Bestimmung des Methylgruppen-Gehalts

Während die Banden 2915 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} wegen uneinheitlicher Extinktionskoeffizienten der in Frage kommenden Modells-substanzen nicht für quantitative Bestimmungen, sondern nur zum Vergleich unterschiedlicher Produkte herangezogen werden können, entwickelte Oelert⁵⁴⁾ ein Inkrementverfahren u.a. zur quantitativen Bestimmung des Methylgruppengehalts an Hand der Bande 1375 cm^{-1} . Er vermaß dazu die IR-Spektren von über 100 Reinsubstanzen aus dem Steinkohlenteer, deren mittlere Elementarzusammensetzung einer Gas-kohle entsprach und deren Strukturen wahrscheinlich Teile der Koh-lestruktur darstellen.

Für den Massenanteil der Methylgruppen X_{CH_3} am Gesamtmole-kül gilt:

$$x_{\text{CH}_3} = \frac{z_{\text{CH}_3} \cdot m_{\text{CH}_3}}{M}$$

mit z_{CH_3} = Anzahl der CH_3 -Gruppen

m_{CH_3} = relative Masse der CH_3 -Gruppe

M = Molekulargewicht

Daraus folgt für den prozentualen Massenanteil an Methylgruppen:

$$\% \text{CH}_3 = x_{\text{CH}_3} \cdot 100$$

Aus den vermessenen Modellsubstanzen wurde folgendes Inkrement

$a_{\text{x}}(\text{CH}_3)$ für die Bande 1375 cm^{-1} gewonnen:

$$a_{\text{x}}(\text{CH}_3) = \frac{\epsilon_{\text{max}}^*(1375)}{x_{\text{CH}_3}} = 4.34 \cdot 10^2 \pm 24\% \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$

Dann gilt:

$$x_{\text{CH}_3} = \frac{\epsilon_{\text{max}}^*(1375)}{4.34 \cdot 10^2}$$

oder

$$\% \text{CH}_3 = \frac{\epsilon_{\text{max}}^*(1375)}{4.34} = 0.23 \cdot \epsilon_{\text{max}}^*(1375)$$

Zur Bestimmung des Gehalts an Wasserstoff, der in Methylgruppen gebunden ist, bedarf es nur einer einfachen Umstellung durch die Gleichung

$$x_{\text{H}} = 0.2 x_{\text{CH}_3}$$

Es folgt dann für die Berechnung der Gewichtsprozente an Wasserstoff, der in Methylgruppen gebunden ist:

$$\% \text{HCH}_3 = 0.2 x_{\text{CH}_3} \cdot 100 = 0.2 \cdot \frac{\epsilon_{\text{max}}^*(1375)}{4.34}$$

$$\% \text{HCH}_3 = 4.61 \cdot 10^{-2} \cdot \epsilon_{\text{max}}^*(1375)$$

Der prozentuale Gehalt an Kohlenstoff in Methylgruppen beträgt dann das Vierfache dieses Wertes:

$$\% C_{CH_3} = 0.184 \cdot e_{\max}^* (1375)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen ist es möglich, über die zwar schwache, aber sehr lage- und formkonstante Methylbande den Gehalt an Methylgruppen festzustellen. Abb. 14 zeigt nun das Anwachsen des Wasserstoffgehaltes in Methylgruppen mit fortschreitender Reduktion.

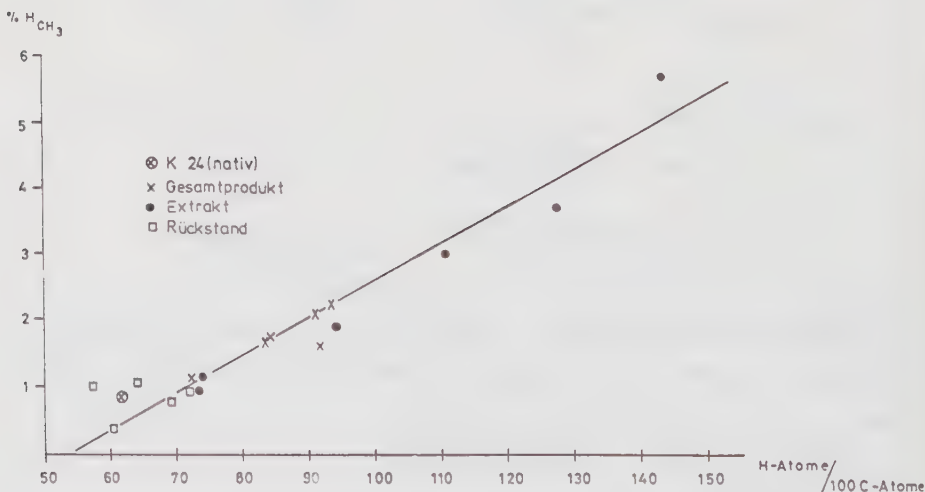


Abb. 14: Prozentualer Gehalt an Gesamt-Methyl-Wasserstoff in Abhängigkeit von der Wasserstoffaufnahme

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß mit Fortschreiten der Reduktion über mehrere Stufen der Gehalt an Wasserstoff in Methylgruppen bis auf über 5% absolut ansteigt. Ein typisches Produkt enthält nach einem Reduktionsschritt 2.21% Wasserstoff in Methylgruppen

bei einem Gesamt-Wasserstoffgehalt von 6.5% (Vers. 1, Tabellen 9 und 10). Normiert man diese Werte, so enthält das Produkt 93.2 H-Atome/100 C-Atome, von denen 31.7 in Methylgruppen gebunden sind (gegenüber 63 H/100 C-Atomen mit 12.3 H in Methylgruppen bei der Ausgangskohle). Das entspricht dem Entstehen von ca. 6 Methylgruppen pro 100 C-Atomen in einem Reduktionsschritt. In Abb. 15 wird nun der Reduktionsfortschritt an Hand des bei der Reaktion in Methylgruppen eingeführten Wasserstoffs gezeigt.

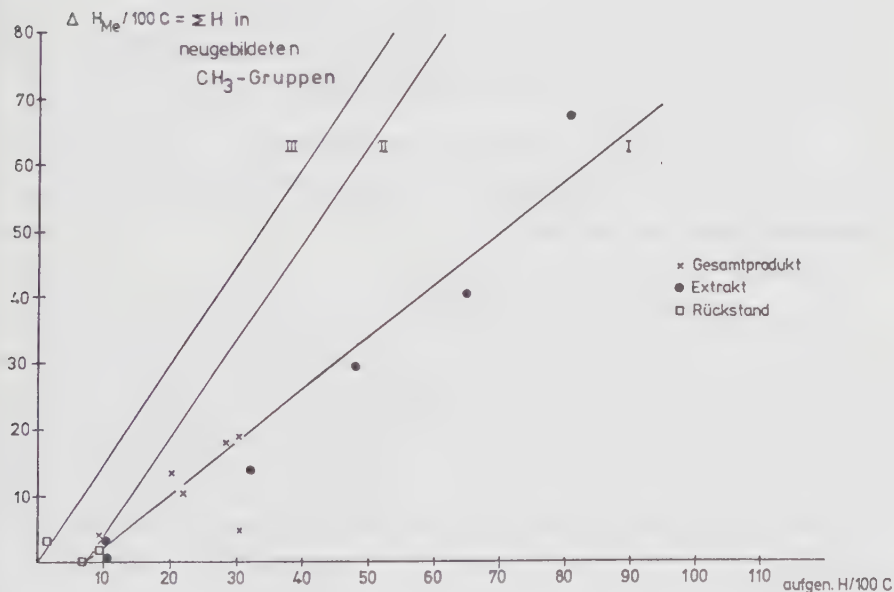
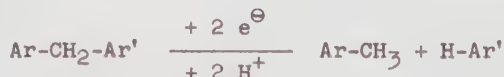


Abb. 15: Zahl der Wasserstoffatome/100 C in neu gebildeten CH_3 -Gruppen in Abhängigkeit vom Reduktionsfortschritt (Vers. 1-7).

Es zeigt sich, daß beim weitest reduzierten Produkt etwa 20 Methylgruppen auf 100 C-Atome bei gleichzeitiger Aufnahme von 81 H-Atomen

neu entstanden sind. Gleichzeitig fällt an der experimentellen Geraden I auf, daß sie nicht durch den Ursprung des Diagramms geht, sondern es erst nach einer Aufnahme von ca. 8 H-Atomen zum Entstehen von Methylgruppen kommt. Man kann annehmen, daß dieser Wasserstoff - der Wert liegt außerhalb der Fehlergrenze - mit den Heteroatomen der Kohle ($\sim 6/100$ C-Atome) durch Spaltung bzw. mit den Aromaten nach Art der Birch-Reaktion reagiert.

Es stellt sich nun die Frage, wie es zu dem signifikanten Anstieg des Methylgruppengehaltes kommen kann. Dieser Anstieg ist am zwanglosesten durch Spaltung von Methylenbrücken zu erklären, die die Verknüpfungsstellen der aromatischen Struktureinheiten der Kohle darstellen. Als denkbare Bildungsmöglichkeit für Methylgruppen soll folgende Gleichung aufgestellt werden, wie sie für entsprechend aktivierte Gruppen in Modellsubstanzen in der Literatur beschrieben wurde (s. S. 20):



Mit dem Einführen von 2 H-Atomen resultieren 3 Wasserstoffatome, die in Methylgruppen gebunden sind. Die Gerade III in Abb. 15 stellt diesen Fall der Spaltung dar.*) Diese Gerade wird nun parallel verschoben, um den Sockelbetrag von 8 H-Atomen zu berücksichtigen.

*) Im Falle der Spaltung von aktivierten Diaryl-äthan-Derivaten würden bei Einführung von 2 H-Atomen bereits 6 H in Methylgruppen vorliegen, die Gerade II hätte eine größere Steigung. Solche Gruppen sind jedoch für Kohle bisher nicht beschrieben worden.

Geht man von dem beschriebenen Reduktionsprodukt aus, so liegen entsprechend der Geraden I bei 30 aufgenommenen H-Atomen 19.4 H-Atome in neu gebildeten Methylgruppen vor; ginge dagegen der gesamte Wasserstoff in Spaltungsreaktionen nach obigem Schema ein, so fänden sich 45 H-Atome in neu gebildeten Methylgruppen, entsprechend 15 Methylgruppen/100 C-Atome. Im Produkt mit 30 aufgenommenen H-Atomen/100 C werden jedoch von diesen zur Bildung von $19.4 \text{ H}_{\text{CH}_3}/100 \text{ C}$ nur 12.9 H-Atome benötigt, d.h. 43% des eingeführten Wasserstoffs würde auf Spaltungsreaktionen zurückgehen, der Rest könnte in Reduktionen nach Art der Birch-Hückel-Reaktion eingehen. Bei Spaltung von Diaryl-äthan-Strukturen stünden dagegen entsprechend mehr Wasserstoffatome für die Reduktion von Aromatsystemen zur Verfügung.

Bei einem anderen Reduktionsprodukt (Vers. 3) wurde nun der absolute Gehalt an aromatisch gebundenem Wasserstoff nach einem weiter unten (s. S. 78) beschriebenen Verfahren über den integralen Extinktionskoeffizienten der drei CH-"out-of-plane"-Schwingungen bestimmt. Da außerdem der Gehalt an Hydroxylgruppen nur sehr klein ist (max. 3 OH/100 C-Atome), ergibt sich nach folgender Gleichung der Gehalt an Methylen- und Methin-Gruppen, der nicht mehr durch IR-Gruppenanalyse voneinander getrennt werden kann:

$$\% \text{ H}_{\text{CH}_2, \text{CH}} = \% \text{ H}_{\text{ges}} - (\text{H}_{\text{CH}_3} + \text{H}_{\text{ar}})$$

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse für die native Kohle und das Reduktionsprodukt, das geringfügiger reduziert ist (Aufnahme von nur 20 H/100 C).

Beim Vergleich der Werte wird deutlich, daß vor Reduktion genügend Methylengruppen - auch wenn zwischen Methylen-H und Methin-H nicht unterschieden werden kann - zur Verfügung stehen, um

	native Steinkohle (Werte unkorrig.)		Reduktions- produkt (Vers. 3)		Änderung Δ	
	%	H/100 C	%	H/100 C	%	H/100 C
H _{ges}	4.45	63	5.8	83.2	+1.35	+20.1
H _{CH₃}	0.87	12.3	1.61	23.9	+0.8	+11.6
H _{ar}	2.21	31.3	1.36	19.5	-0.85	-11.8
H _{CH,CH₂}	1.37	19.4	2.77	39.7	+1.44	+20.3

Tab. 2: Veränderung des Wasserstoffanteils in den unterschiedlichen Bindungsarten.

Spaltungsreaktionen wahrscheinlich werden zu lassen. Gleichzeitig deutet der starke Anstieg an H_{CH,CH₂} und die Abnahme des Anteils aromatischer Wasserstoffatome auf das Ablaufen der typischen Birch-Reduktion.

In diesem Produkt wurden durch die Reduktion, bezogen auf 100 C-Atome, 4 Methylgruppen durch Spaltung erzeugt und - rechnet man den Maximalwert unter Vernachlässigung der Methingruppen - 10 Methylengruppen durch Reduktion von Aromaten zusätzlich gebildet. Über die Umverteilung zwischen den Wasserstoffsorten kann jedoch quantitativ nichts ausgesagt werden.

Die Fehlergrenzen der quantitativen IR-Auswertung können folgendermaßen abgeschätzt werden:

- | | |
|---------------------------------------|-------|
| a) Fehler des Inkrements | ± 24% |
| b) Reproduzierbarkeit der IR-Spektren | ± 10% |
| c) Elementaranalyse | ± 5% |

Da alle eingehenden Größen zur Berechnung multiplikativ verknüpft werden, ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ein Fehler

von $\pm 40\%$ für die oben angegebenen Gehalte an Methylgruppen. Der Anstieg des Gehalts an Methylgruppen liegt jedoch außerhalb dieser Fehlerbreite, so daß der Trend - zumal die statistische Streuung nur gering ist - mit Sicherheit, die absoluten Zahlen dagegen mit Abstrichen ein korrektes Bild der Veränderung im Kohlegerüst wiedergeben.

Wegen der Abhängigkeit der Löslichkeit in Pyridin vom aufgenommenen Wasserstoff ergibt sich die in Abb. 16 dargestellte Beziehung zwischen der Pyridinlöslichkeit und dem Methylgruppengehalt:

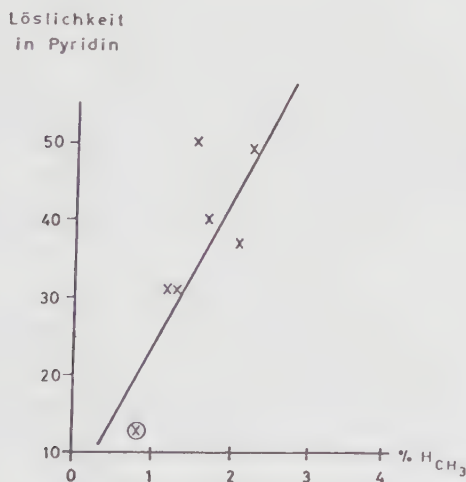


Abb. 16: Löslichkeit in Pyridin in Abhängigkeit vom Methylgruppengehalt.

Wie bei stufenweiser Reduktion nach Methode B gezeigt werden wird, handelt es sich bei diesem Anstieg um eine Exponentialfunktion, die hier in 1. Näherung bei geringeren Löslichkeiten als Gerade angesehen werden kann. Auch hier fällt wieder die geringe statistische Streuung der Werte auf.

Überraschenderweise kann diese Gesetzmäßigkeit auch auf Kohleed-
rivate angewandt werden, die nach der Sternberg-Methode^{20,21)} her-
gestellt worden waren. Auch diese Reduktionsprodukte enthalten die
gleiche Zahl Methylgruppen bei entsprechender Löslichkeit¹⁰⁹⁾.

In Abb. 17 wird noch einmal der Gehalt an Methyl-Wasser-
stoff bei stufenweiser Reduktion getrennt dargestellt.

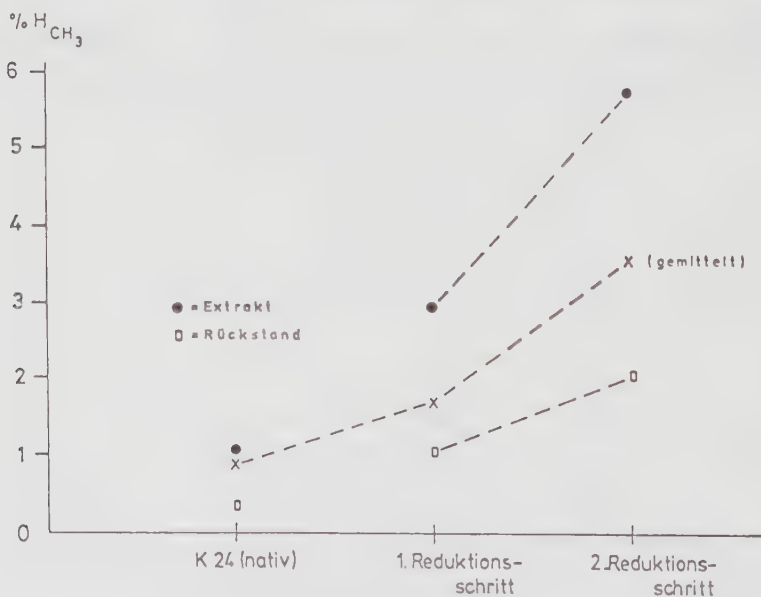


Abb. 17: Gehalt an Methyl-Wasserstoff in Abhängigkeit
von der Reduktionsstufe (Vers. 3, 5, 6).

Dabei wird deutlich, daß es bei jedem Reduktionsschritt - gleich ob
man von Gesamtkohle, Extrakten oder Rückständen ausgeht - zu einer
Verdoppelung des Gehalts an Methylgruppen kommt. (Die Änderung des
Methylgruppengehalts bei weiteren Reduktionsstufen s. Abschnitt
4.2.2.2.)

Zusammenfassend kann man nach der quantitativen Auswertung

der IR-Spektren also sagen, daß es neben der erwarteten Reduktion der Aromateinheiten in der Kohle zu Spaltungsreaktionen kommt. Der Anteil des Wasserstoffs, der für diese Spaltungen gebraucht wird, kann für den Fall der Methylenbrücken-Spaltung zu ca. 40% des eingeführten Wasserstoffs errechnet werden. Dieser Wert, der auch für die Spaltung einer C=C-Doppelbindung durch Addition von 4 Metallatomen und Protolyse zu zwei CH_3 -Gruppen anzusetzen wäre, ist zwar mit einem beträchtlichen absoluten Fehler behaftet, gibt aber durch die Eindeutigkeit des Trends einen Einblick in den Ablauf der Reduktion.

4.1.3. Fluoreszenz- und UV-Spektren

Abbildung 18 zeigt die Gegenüberstellung der Fluoreszenzspektren von Pyridinextrakten nativer Kohle und eines Hydrierproduktes, wobei im ersten Fall 13%, im zweiten 50% der organischen Substanz repräsentiert werden.

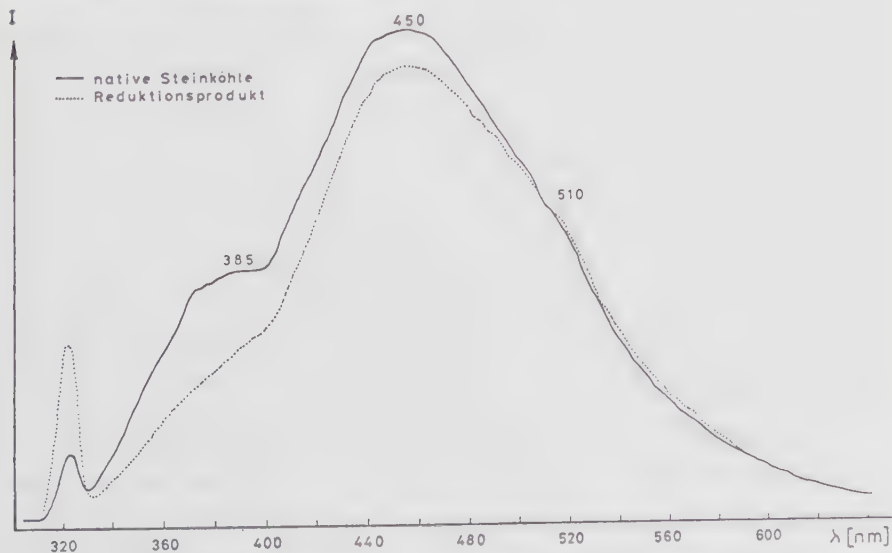


Abb. 18: Fluoreszenz-Spektren pyridinlöslicher Kohleanteile (K 24 nativ, Produkt 4a)

Es zeigt sich hier nur eine relativ geringfügige Änderung gegenüber der nativen Kohle, d.h. der reduktive Angriff auf das Aromatsystem wird - wie auch die Interpretation der IR-Spektren deutlich macht - von Spaltungsreaktionen begleitet, so daß weniger Wasserstoff zur Reduktion der Aromaten zur Verfügung steht. Sämtliche Reduktionsprodukte haben wie der pyridinlösliche Anteil der nativen Kohle ein Fluoreszenzspektrum, das bei Anregung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 320 nm aus einer breiten Bande mit einem Maximum von 465 nm besteht. Dieser Bande sind je nach Probe mehr oder weniger ausgeprägte Schultern bei 395 und 515 nm aufgesetzt. Diese Differenzen von etwa 65 nm können als jeweils ein weiterer annellierter Benzolring interpretiert werden. Die Wellenlängen der Fluoreszenzmaxima bzw. deren Linienbreite und Strukturlosigkeit lassen darauf schließen, daß es sich bei den fluoreszierenden Strukturgruppen in der Kohle um vielkernig-kondensierte aromatische Systeme mit mindestens 4 oder mehr Ringen pro Einheit handeln muß⁸⁹⁾. In Abb. 18 fällt nun auf, daß die Strukturgruppen, die bei niedrigeren Wellenlängen fluoreszieren, so z.B. die kleineren Aromateinheiten, bevorzugt reduziert werden. Diese Tatsache stimmt mit Beobachtungen bei der Birch-Reduktion an Modellaromaten überein¹⁰¹⁾. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Fluoreszenzspektren der Produkte die Beobachtungen stützen, die mit Hilfe der IR-Spektroskopie erhalten wurden. Die Fluoreszenz-Spektroskopie allein ist jedoch nur bedingt geeignet, Aussagen über den Reduktionsablauf zu machen.

Die Befunde der IR-Spektroskopie werden ebenfalls gestützt durch die UV-VIS-Spektren der Produkte. Hier wurde bei den Pyridin-Extrakten der Produkte und der nativen Kohle ein Extinktionskoeffizient von $\sim 8 \frac{1}{\text{g} \cdot \text{cm}}$ bei 400 nm beobachtet. Dieser Wert ist eine Größenordnung kleiner als der für die vielkernigen Modellaromaten¹³⁵⁾.

Alle Spektren zeigen die gleiche strukturlose Flanke, deren mögliches Maximum bei geringeren Wellenlängen (z.B. Vakuum-UV) liegt.*)

4.1.4. ESR-Spektren

Der präzise bestimmte g-Faktor der Hydrierprodukte zeigt keine Veränderungen dieses Wertes gegenüber der Ausgangskohle. Er bleibt unverändert $g = 2.0027$ und stimmt damit genau mit den publizierten g-Werten für Kohlen im gleichen Inkohlungsgrad überein^{82,136}). Die Spindichte in den Reduktionsprodukten nimmt um 35% gegenüber der nativen Probe ab, von $2.3 \cdot 10^{18}$ Spins/g auf $1.5 \cdot 10^{18}$ Spins/g. Diese Änderung ist nicht besonders signifikant, zumal man der Fehlergrenze der Methode recht nahe kommt. Das Ergebnis läßt sich aber zwanglos dadurch erklären, daß nach Reduktion weniger Aromaten zur Delokalisierung und damit Stabilisierung von freien Radikalen zur Verfügung stehen. Diese Abnahme der Spinkonzentration ist größer bei den Reduktionsprodukten von Braunkohle, die auf gleiche Art gewonnen wurden. Hier sinkt die Spindichte um 66% von $3.6 \cdot 10^{17}$ Spins/g auf $1.2 \cdot 10^{17}$ Spins/g ab. Insgesamt stimmt jedoch das Ergebnis der ESR-Untersuchung mit den Befunden der quantitativen IR-Auswertung überein, daß auch nach Reduktion noch genügend Aromatradikale in der Kohlestruktur vorliegen können.

In allen vermessenen Spektren fällt außerdem auf, daß sich die Linienbreite der Steinkohlenproben im Vakuum von 1.8 G bei der nativen Kohle auf nur 1.0 G bei den Reduktionsprodukten verringert. Bei Braunkohle kommt man auf den für diesen Inkohlungsgrad erstaunlich geringen Wert von 4.5 G. Dies Phänomen läßt sich nur dadurch

) Die Abhängigkeit der $\epsilon_{\max}^$ von der Reduktion wird in Abschnitt 4.2.3 (S. 85) an nach Methode B gewonnenen Produkten untersucht.

deuten, daß die freien Radikale nach der Reaktion ähnlicher geworden sind, bzw. vielleicht nur noch ein Typ vorhanden ist.

Da man bei den mit Hilfe eines X-Band-Spektrometers gewonnenen Spektren nicht sicher ermitteln kann, ob das eine breite Signal, das in einigen Fällen auch Schultern zeigt, nur von einer oder von mehreren Radikalarten hervorgerufen wird, wurden nun ESR-Spektren mit Hilfe eines höher auflösenden Spektrometers (eingestrahlte Frequenzen im Q-Band $\hat{=}$ 35 nsec^{-1}) aufgenommen. Es konnte aber auch hiermit das Einzelsignal des Kohlespektrums nicht besser aufgelöst werden - es sind sowohl Oxi- als auch Aromat-Radikale denkbar, die sich in ihren g-Werten unterscheiden sollten -, so daß für die Verbreiterung der Bande ein anderer Mechanismus angenommen werden muß. Denkbar sind dabei Wechselwirkungen mit Protonen oder aber das Vorliegen von Aromaten in Triplett-Zustand. Eine Klärung dieser Fragen steht noch aus.

4.1.5. Ergebnisse der Versuche zur Deuterierung,

Alkylierung und Silylierung

In einigen Fällen war der Versuch unternommen worden, eine Quantifizierung der Reaktion dadurch zu erreichen, daß das Kohlepolyanion nicht mit Wasser oder einem anderen protonenspendenden Reagenz, sondern mit Deuteriumoxid zum Einbau von Deuterium in das Kohlegerüst umgesetzt wurde. Die Elementaranalysen, mit deren Hilfe keine Unterscheidung zwischen H und D möglich ist, zeigen auch in diesen Fällen die Aufnahme von mehr als 20 H/D-Atomen bei gleichzeitiger Erhöhung der Löslichkeit in Pyridin auf die auch sonst beobachteten Werte.

Überraschenderweise steigt im IR-Spektrum in allen beobachteten Fällen ϵ_{max}^* für die Bande 2915 cm^{-1} , die als repräsentativ

für die Zunahme an aliphatischem Wasserstoff ausgewertet wurde, stark an, jedoch nicht in dem Maße wie bei den reinen Hydroprodukten. Gleichzeitig beobachtet man das Erscheinen der entsprechenden CD-Bandengruppe bei 2145 cm^{-1} , jedoch nicht in der zu erwartenden Intensität. Die folgende Tabelle zeigt typische Werte:

	$\epsilon_{\text{max}}^*(2915)$	$\epsilon_{\text{max}}^*(2145) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right]$
native Steinkohle	105	-
Hydroderivat	491	-
Deuteroderivat	268	20

Es zeigt sich zwar zweifelsfrei ein Einbau von Deuterium in das Kohlegerüst, aber die gleichzeitige Aufnahme von leichtem Wasserstoff schließt jede Quantifizierung über diese Methode aus. Der nur geringfügige Einbau von Deuterium deutet darauf hin, daß die Kohle im Zuge der sauren Aufarbeitung einem D/H-Austausch unterliegt.

In weiteren Experimenten wurde auch versucht, Alkylketten in das Kohlegerüst einzuführen, indem das Kohlepolyanion mit Octyl- bzw. Hexadecylchlorid umgesetzt wurde. Nach der Reaktion war das octylierte Produkt zu 32%, das andere zu 59% in Pyridin löslich. Der aufgenommene Wasserstoff betrug im ersten Fall 17.6 H/100 C ($\hat{=}$ ~ 1 Octylgruppe), beim zweiten Produkt 26 H/100 C ($\hat{=}$ ~ 0.8 Hexadecylgruppen). Die IR-Gruppenanalyse bestätigt dieses Ergebnis (s. S.112).

Im weiteren zeigte es sich, daß es nicht möglich war, Trimethylsilylgruppen nach dieser Methode in das Kohlegerüst einzuführen. Elementaranalytisch war nur die unbedeutende Zunahme von 6 H-Atomen/100 C-Atome nach der Umsetzung zu beobachten, die Pyridin-

löslichkeit lag bei 20%. Im IR-Spektrum dieser Substanz war keine Silylbande auffindbar, es zeigte sich jedoch eine sehr starke Bande bei 2645 cm^{-1} , die für cyclo-olefinische Strukturen charakteristisch ist. Diese Bande wurde nur im Falle dieser mangelhaften Solvolyse beobachtet und kann dadurch erklärt werden, daß bei Nicht-Reaktion des Trimethylsilylchlorids nur äußerst wenig Wasserstoff in Form von Protonen zur üblichen Hydrolyse zur Verfügung stand. Auf diese Weise konnte es dann zur Ausbildung teilhydrierter Strukturen kommen.

4.2. Methode B (Triglyme/DME [2:1] / Kalium)

Bei der Reduktion nach Methode A erwies es sich als ein Nachteil, daß die Kalium-Natrium-Legierung nur in geringem Maße in 1,2-Dimethoxyäthan löslich ist, und es so - neben langen Inkubationszeiten bis zum Entstehen der stabilen Blaufärbung - nach Zugabe einer bestimmten Menge Kohle zu einem Verblassen der "blauen Lösung" kommt. Diese Schwierigkeiten treten bei der Verwendung höherer Glymes nicht auf, daher wurden im weiteren Triglyme/DME-Mischungen als Lösungsmittel eingesetzt, um nähere Angaben über die Stöchiometrie der Reduktion machen zu können.

4.2.1. Pyridinlöslichkeiten und elementare Zusammensetzung der Produkte

In einer ersten Versuchsserie konnte nachgewiesen werden, daß es keinen Einfluß auf das Reduktionsergebnis hat, wenn die Reaktionstemperatur zwischen -20 und -50°C und der Hydrolysezeitpunkt für das Kohlepolyanion zwischen 3 und 20 Stunden variiert wurden. Auch die fortlaufende Zugabe eines verdünnten Protonendonators bei gleichzeitigem Vorliegen der stabilen "blauen Lösung" über die gesamte Zeit der Hydrolyse ergibt nur eine geringfügige

Verbesserung der Wasserstoffaufnahme. Bei Reduktion mit Kalium im Gewichtsverhältnis 1 : 1 zur eingesetzten Kohle wurde im Mittel über die ausgeführten Versuche eine Aufnahme von 20 ± 4 H-Atomen je 100 C-Atome beobachtet (s. Tab. 12, Vers. 15-18, 20-24). Damit liegt die nach Methode B einführbare Menge an Wasserstoff etwas unterhalb derjenigen, die nach Methode A in die Kohle einzuführen ist. Theoretisch könnten bei quantitativem Umsatz des Kaliums 32 H-Atome /100 C-Atome eingeführt werden, d.h. der effektive Umsatz bezogen auf das eingesetzte Kalium schwankt bei Methode B zwischen 50 und 75 Prozent d. Th.

Zur Überprüfung dieser über die Elementaranalysen gewonnenen Angaben wurde in einigen Fällen der bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches anfallende molekulare Wasserstoff aufgefangen und massenspektrometrisch analysiert. Mit Hilfe dieser Methode konnte ebenfalls ein Umsatz von ca. 50% d.Th. festgestellt werden (s.S.122, Vers. 23 und 24).

Erniedrigt man nun das Verhältnis Kalium zu Kohle, so kommt es zu einem verringerten Einbau an Wasserstoff, bei einem Umsatz von bis zu 100%. Eine Erhöhung des K/Kohle-Verhältnisses ergibt dagegen Umsätze, die nur bei knapp 50% der theoretisch möglichen liegen. Erklären läßt sich dieses Ergebnis zum einen durch die Diffusionskontrolle bei Festkörperreaktionen und dadurch, daß jedes Kohlekorn in Abhängigkeit vom Reduktionspotential nur eine bestimmte Anzahl negativer Ladungen aufnehmen kann (s. Tab. 12, Vers.11-14, 19, 21).

Diese Schwierigkeit ließ sich umgehen, indem - wie bereits bei Methode A beschrieben - die Reaktionsprodukte in Stufen mehreren weiteren Reduktionen unterworfen wurden. Dabei wurde jeweils das Verhältnis Kalium/Kohle gleich 1 : 1 konstant gehalten und nach

jedem Schritt entsprechend dem üblichen Schema aufgearbeitet (Tab. 14, Vers. 25-30). Wie weiter unten gezeigt wird (s. Abbildung 20), ist die Wasserstoffaufnahme dabei unabhängig davon, wie weitgehend das eingesetzte Produkt bereits reduziert ist. Bei einem Umsatz je Stufe von knapp 70% d.Th. konnte so ein besseres Hydrierergebnis erreicht werden als bei einem Versuch (Vers. 31, Tab. 14) - im folgenden mit "in situ" bezeichnet -, in dem nach jeweils stöchiometrischer Hydrolyse ohne Aufarbeitung eine erneute Zugabe von Alkalimetall erfolgte, denn auf diese Weise konnte insgesamt nur ein Umsatz von 57% d.Th. erzielt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß trotz der höheren stationären Konzentration an solvatisierten Elektronen gegenüber den Reduktionen in DME es nicht zu einem erhöhten Einbau von Wasserstoff im Hydrolyseschritt kommt. Vergleicht man weiterhin - wie in Abb. 19 gezeigt - die Löslichkeiten der nach Methode B gewonnenen Produkte mit den vorne beschriebenen, so läßt sich im Löslichkeitsverhalten kein Unterschied feststellen. Es zeigt sich für beide Methoden eine Erhöhung der Löslichkeit auf 50%, wenn etwa 30 H-Atome eingeführt sind. Insgesamt ist eine Löslichkeit der Produkte von etwa 80% in mehrstufiger Reduktion zu erreichen.

Neben der Untersuchung der Pyridinlöslichkeiten wurde an einem Produkt (Vers. 18) eine Extraktionsreihe mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei wurde jeweils der lösliche Anteil nach Entfernen des jeweiligen Lösungsmittels mit dem nächstschlechteren Lösungsmittel erschöpfend extrahiert. Tabelle 3 zeigt die verwendeten Lösungsmittel und die auf das Gesamtreduktionsprodukt bezogenen Löslichkeiten.

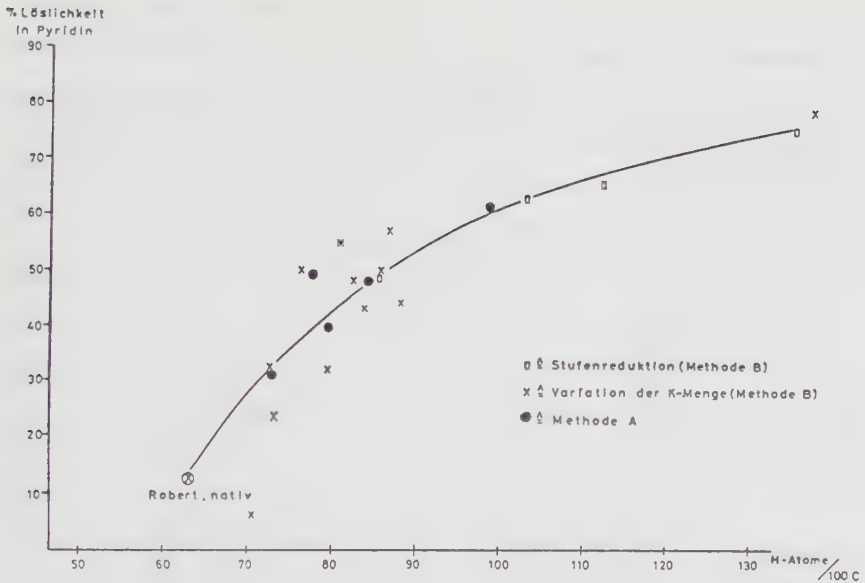


Abb. 19: Abhängigkeit der Pyridinlöslichkeit
vom Wasserstoffgehalt

Lösungsmittel	Reduktions- produkt % Löslichkeit	Ausgangskohle % Löslichkeit
Pyridin	50	12
Chloroform	24	2
Benzol	23	~ 1
Cyclohexan	16	-
Äther	5	-

Tabelle 3: Löslichkeit der Produkte in
unterschiedlichen Lösungsmitteln.

In diesen Extrakten reichert sich - soweit Elementaranalysen wegen

der geringen Substanzmengen vorhanden sind - der wasserstoffreichere Anteil der Produkte an.

Abbildung 20 zeigt nun die Wasserstoffaufnahme bei stufenweiser Reduktion.

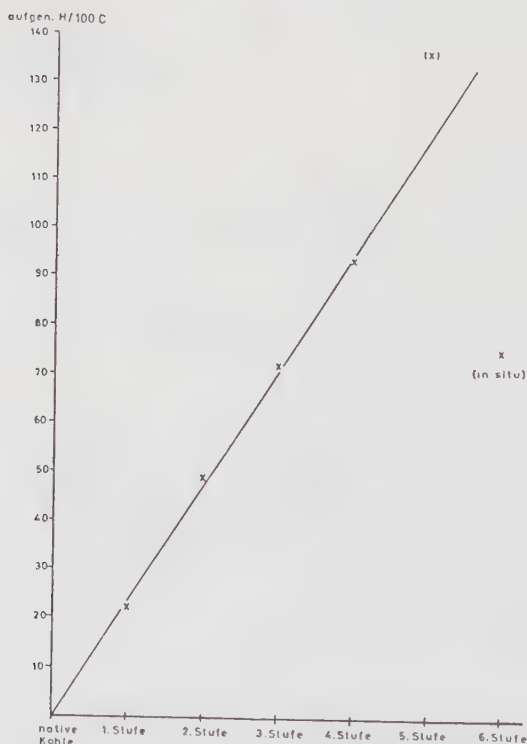


Abb. 20: Wasserstoffaufnahme bei stufenweiser Reduktion (Tab. 14, Vers. 26-31).

Deutlich erkennbar ist die konstante Aufnahme von etwa 23 H-Atomen pro 100 C-Atome je Reduktionsschritt, bei denen jeweils das Ge-

Wichtsverhältnis Kohle zu Kalium gleich 1 war. In der vierten Reduktionsstufe wurde so ein hellgraues, pulveriges Produkt mit der Elementaranalyse $C_{100}H_{156.3}O_{2.38}$ erhalten, dessen Sauerstoffgehalt und IR-Spektren darauf hinweisen, daß kein Lösungsmittel anhaftet. Der fünfte Reduktionsschritt lieferte dagegen ein schwärzliches, klebriges Produkt, bei dem es nicht mehr möglich war, die anhaftenden Lösungsmittelsuren zu entfernen, sein Gehalt an Wasserstoff ist deshalb um etwa 20 H-Atome zu hoch. Der im gleichen Diagramm eingetragene Wert für die sechste Reduktionsstufe ("in situ") ist das Ergebnis der Nachreduktion ohne Aufarbeitung der Zwischenstufen nach Zugabe der stöchiometrischen Menge H^+ (Vers. 31). Die Aufnahme von 75 H-Atomen/100 C entspricht einem Umsatz bezogen auf das Kalium von ca. 57% und wurde bei der Stufenreduktion bereits im dritten Reduktionsschritt erreicht. Eine Grenze der Wasserstoffaufnahme konnte auch so nicht ermittelt werden (Abbildung 21).

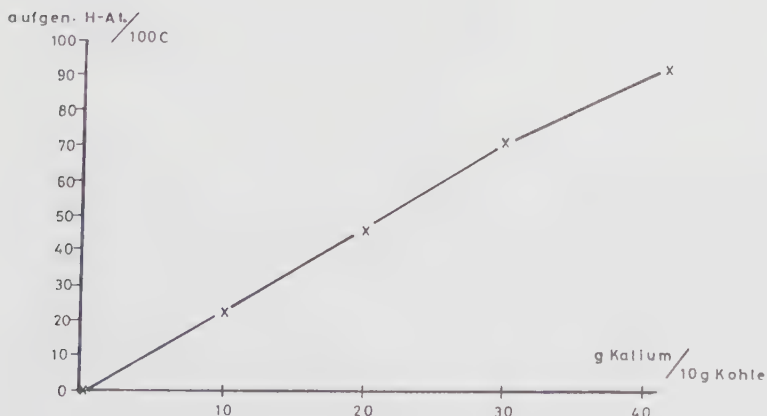


Abb. 21: Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit vom Kaliumangebot (Vers. 26-30).

Die auf der Abszisse angegebenen Kaliummengen stellen jeweils die Summe der gesamten in den einzelnen Schritten angebotenen Alkalimetall-Mengen dar. Jede einzelne Reduktionsstufe wurde mit dem Standardverhältnis Kalium zu Kohle gleich 1 durchgeführt. Das Diagramm zeigt deutlich, daß je Reduktionsschritt ~ 23 H-Atome aufgenommen werden, wobei der Wasserstoffgehalt des eingesetzten Produkts keinen Einfluß auf die Wirksamkeit der Weiterreduktion hat. Wie bereits bei der Diskussion der Ergebnisse der Methode A erwähnt wurde, wird eine Ursache für dieses stufenweise Ablaufen der Reaktion u.a. die Tatsache sein, daß die Aufnahme an Elektronen pro Kohlepartikel begrenzt ist. Ist durch den Elektronentransfer eine Ladungsdichte im Kohlekorn erreicht, die durch das Reduktionspotential des eingesetzten Alkalimetalls festgelegt ist, kann eine Weiterreaktion nur erzielt werden, indem das Polyanion hydrolysiert wird, so daß danach neue Ladungen aufgenommen werden können.

In Abb. 22 wird nun gezeigt, daß bereits mit Aufnahme von 70 H-Atomen/100 C-Atome in der dritten Reduktionsstufe die mit Hilfe dieser Methode maximal erreichbare Löslichkeit von $\sim 80\%$ fast erreicht ist.

Der Abbildung 23 ist zu entnehmen, daß der Sauerstoffgehalt eines Teils der nach Methode B behandelten Proben um etwa 0.5 O-Atome/100 C-Atome höher liegt als bei den nach Methode A erhaltenen. Einige Produkte zeigen dabei Werte, die deutlich auf anhaftendes Lösungsmittel schließen lassen. Bei diesen Proben konnte auch die für aliphatische Äther typische Bande im IR-Spektrum bei 1100 cm^{-1} nachgewiesen werden. Konnten diese Glyme-Spuren durch Nachwaschen nicht entfernt werden, so wurden die entsprechenden Proben nicht mehr zur weiteren analytischen Untersuchung herangezogen.

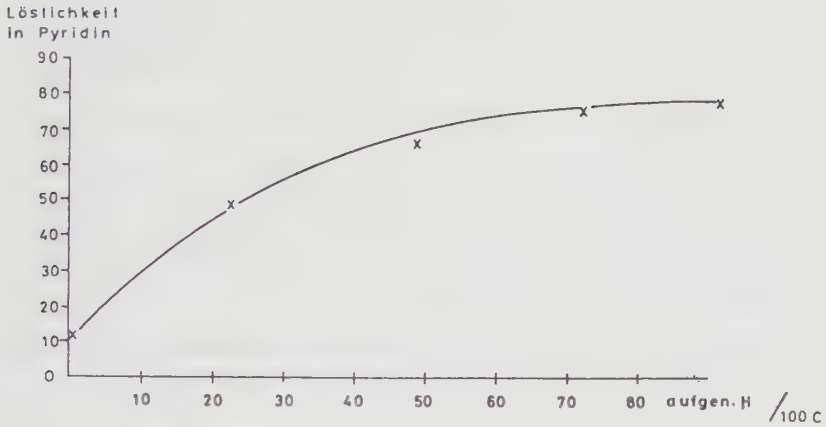


Abb. 22: Erhöhung der Pyridinlöslichkeit durch
Stufenreduktion.

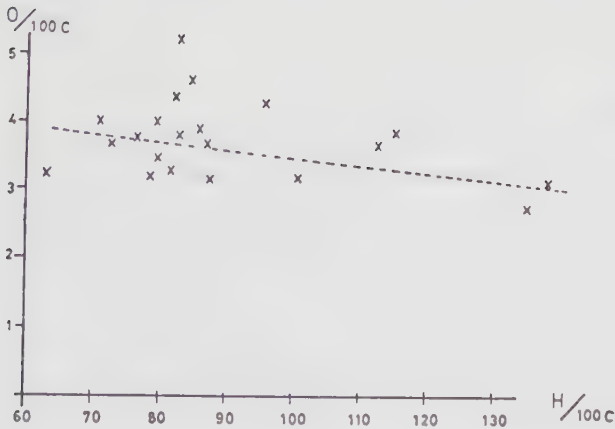


Abb. 23: Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit von der
Wasserstoffaufnahme.

In einer Reihe von Versuchen wurden Proben von Gesamtreduktionsprodukten sowie von Extrakten bzw. Extraktionsrückständen bei steigenden Temperaturen bis 600°C im Trägergasstrom (Argon) unter Ausschluß von Sauerstoff geschwelt. Bis zu einer Temperatur von ca. 300°C war in allen Versuchen keine Produktbildung zu beobachten. Ab etwa 400°C entstand eine gelbliche Flüssigkeit, die mit CHCl_3 vollkommen mischbar war. Nach 6 Stunden Schweldauer waren - bezogen auf den Gewichtsverlust an Einsatzmaterial - bei einem Gesamtreduktionsprodukt $\sim 55\%$, bei einem Pyridin-Extrakt $\sim 60\%$ und bei einem Rückstand $\sim 20\%$ flüchtige Produkte entstanden. Gasanalysen des überstreichenden Gases zeigten keine Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die gaschromatographische Trennung der Schwelprodukte blieb wegen der Vielzahl der enthaltenen Verbindungen bis jetzt erfolglos. In jedem Falle wäre es von Interesse, einigen Aufschluß über die Struktur der Produkte zu erhalten, die durch diesen thermischen Abbau des reduzierten Makromoleküls zum "Monomer" entstanden sind.

4.2.2. IR-Spektren der Hydrierprodukte

Die spektroskopische Auswertung der nach Methode B gewonnenen Produkte erfolgte auf die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Weise, alle Diagramme sind somit direkt mit den entsprechenden im vorigen Abschnitt vergleichbar.

4.2.2.1. Quantitative Auswertungen (s. Tab. 13, S.118; Tab. 15, S. 121)

In Abbildung 24 wird die Veränderung der maximalen, spezifischen Extinktionskoeffizienten der CH_{aliph} -Bande (2915 cm^{-1}) und der Bande 1600 cm^{-1} für die nach Methode B gewonnenen Gesamtprodukte gezeigt. Analog zu den Produkten der Methode A ist auch hier

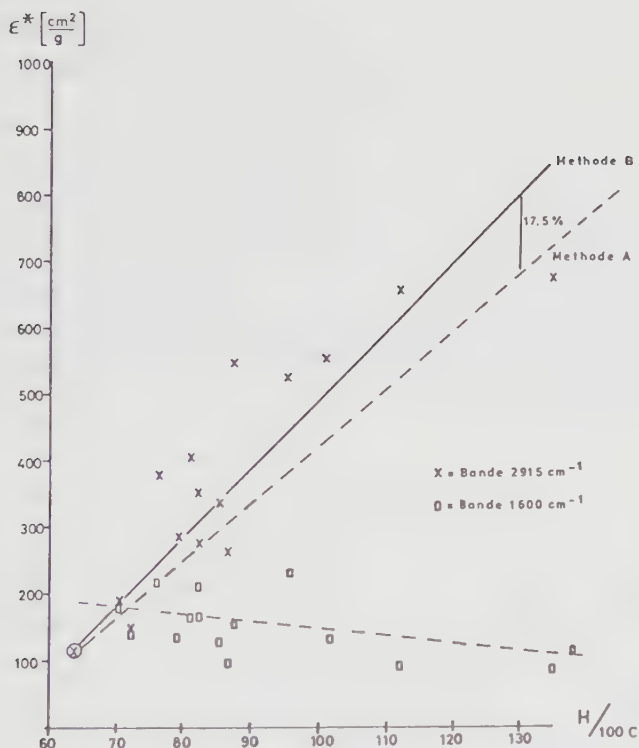


Abb. 24: Veränderung der maximalen, spezifischen Extinktionskoeffizienten der Banden bei 2915 (x) und 1600 (□) cm^{-1} .

eine leichte Abnahme der Bande 1600 cm^{-1} zu beobachten, die wiederum mit einer gewissen Verkleinerung des Aromatgerüsts erklärt werden kann, ohne daß eine Quantifizierung möglich ist. Bei der Änderung des ϵ_{max}^* für die Bande 2915 cm^{-1} fällt eine beträchtliche Streuung der Werte auf. Diese Streuung ist wohl dadurch zu erklären, daß gerade diese Bande eine besondere Schwankung des Extinktionskoeffizienten mit Änderung des Substitutionsmusters zeigt. Deshalb wird sie auch von anderen Autoren als zur Quantifizierung nur bedingt geeignet angesehen^{50,51,54}). Ermittelt man trotz dieser Be-

denken eine Ausgleichsgerade nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate, so ergibt sich eine Gerade mit einer größeren Steigung als bei Methode A. Inwieweit dieses Ergebnis jedoch aussagekräftig ist, kann nicht festgestellt werden.

Die Veränderung des Extinktionskoeffizienten der für die aromatischen Protonen repräsentativen Schwingung 810 cm^{-1} mit fortschreitender Reduktion entspricht der, die mit Methode A gefunden wurde. Auch hier beobachtet man eine erhebliche Streuung, die mit Schwierigkeiten beim exakten Ermitteln der Grundlinie zu erklä-

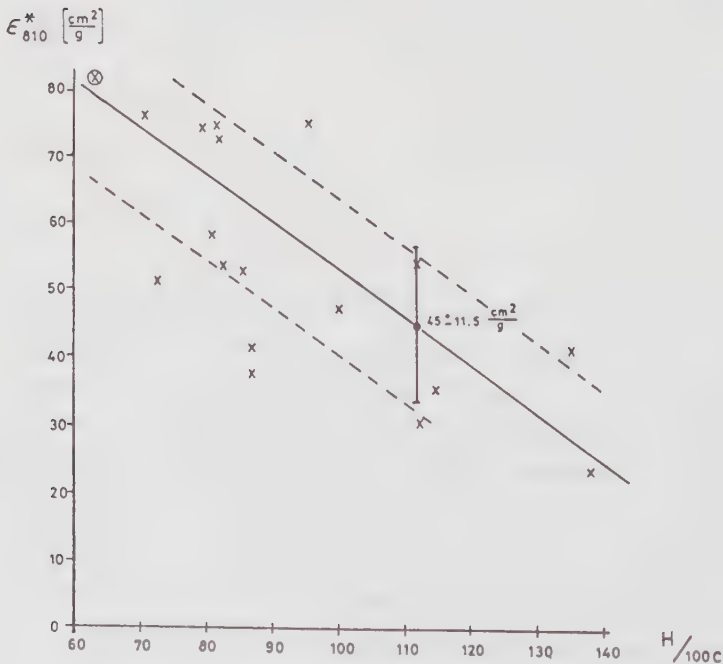


Abb. 25: Veränderung der maximalen, spezifischen Extinktionskoeffizienten der Bande bei 810 cm^{-1} .

ren ist. Die fallende Tendenz - und damit eine Abnahme des Gehalts an aromatisch gebundenem Wasserstoff mit fortschreitender Reduktion - ist jedoch zweifelsfrei erkennbar.

4.2.2.2. Quantitative Bestimmung des Gehalts an Methylgruppen

Nach der in Abschnitt 4.1.2.2 (s. S. 48) beschriebenen Methode wurde nun auch die Bande 1375 cm^{-1} in den IR-Spektren der nach Methode B gewonnenen Produkte quantitativ ausgewertet. Abb. 26 zeigt den so ermittelten prozentualen Gehalt an Wasserstoff, der in Methylgruppen gebunden ist, in Abhängigkeit vom Reduktionsfortschritt.

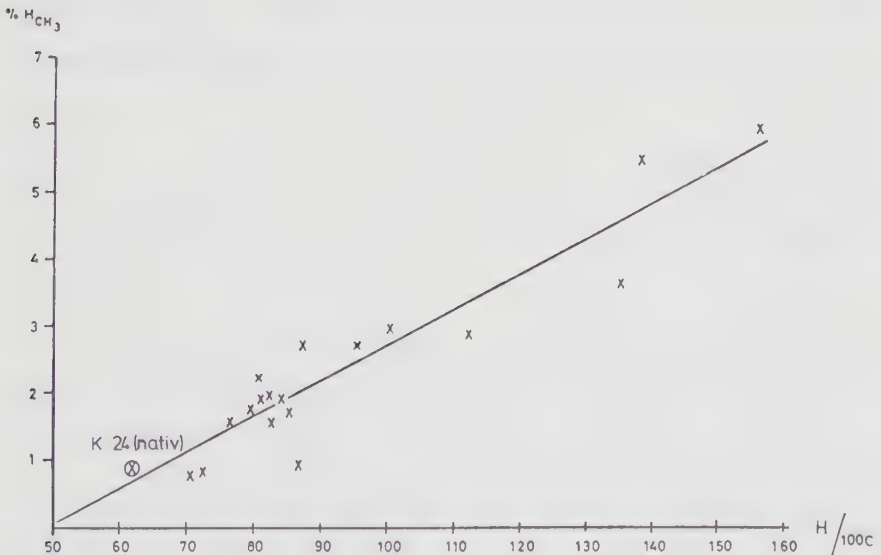


Abb. 26: Prozentualer Gehalt an Gesamt-Methylwasserstoff in Abhängigkeit von der Wasserstoffaufnahme.

Auch bei den nach Methode B gewonnenen Produkten zeigt sich ein linearer Anstieg des Methylgruppengehaltes mit fortschreitender Reduktion. Dieser Anstieg entspricht in etwa demjenigen, der in Abb. 11 (S. 46) für die Produkte nach Methode A gefunden wurde. Man kann auch hier wiederum davon ausgehen, daß sich bei Aufnahme von 20 H-Atomen - entsprechend etwa einem Reduktionsschritt - der Gehalt an Wasserstoff in Methylgruppen von 0.9% auf $\sim 1.8\%$ etwa verdoppelt. Nach mehreren Reduktionsschritten erhält man so Produkte, die bei einem Gesamtwasserstoffgehalt von 11.9% etwa 6% Wasserstoff in Methylgruppen enthalten.

Im folgenden sollen nun die experimentell gefundenen Gehalte an Methylwasserstoff verglichen werden mit den theoretischen, die zu finden wären, wenn der gesamte eingeführte Wasserstoff nur für die Bildung von CH_3 -Gruppen durch Spaltung verbraucht würde.

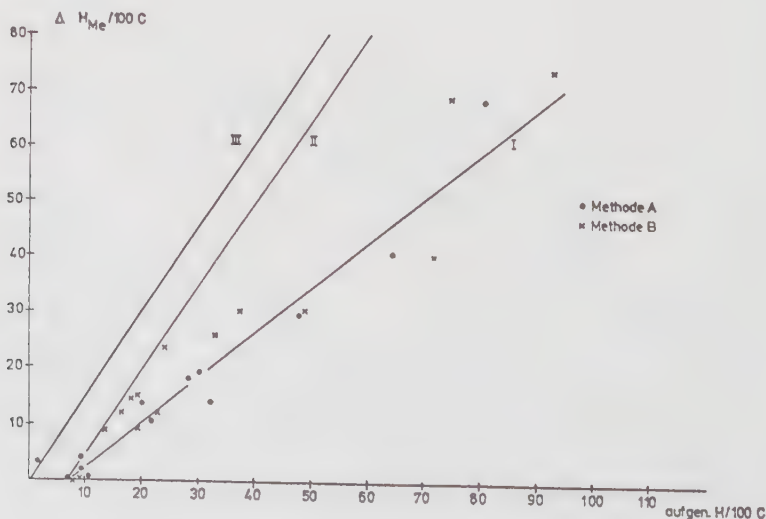


Abb. 27: Zahl an Wasserstoffatomen in neu gebildeten Methylgruppen in Abhängigkeit vom Reduktionsfortschritt.

Gerade I in Abbildung 27 stellt die Ausgleichsgerade für die experimentell gefundenen Werte dar. Zum Vergleich wurden die Methylwasserstoffgehalte der nach Methode A gewonnenen Produkte ebenfalls eingetragen. Insgesamt fällt - bei etwa gleichem Trend - eine etwas größere Streuung der Werte (x) auf. Diese Streuung ist jedoch geringer als der systematische Fehler der Methode, der - wie oben abgeschätzt (s. S. 54) - etwa bei 40% liegt.

Gerade III in Abbildung 27 stellt nun den Fall dar, daß der gesamte eingeführte Wasserstoff in Methylgruppen eingebaut wird, wobei auch hier angenommen wurde, daß Methylenbrücken oder C=C-Doppelbindungen (s. S. 52) gespalten wurden. Danach kommt es beim Einführen von 2 H-Atomen zur Bildung einer Methylgruppe. Gerade II wurde durch Parallelverschiebung von III erhalten; damit wird berücksichtigt, daß es erst nach der Einführung von 7-8 H-Atomen zur Neubildung von Methylgruppen kommt. Dem Diagramm ist weiterhin zu entnehmen, daß - wie bereits für Methode A auf S. 53 diskutiert - etwa 43% des aufgenommenen Wasserstoffs als Folge von Spaltungsreaktionen eingeführt wird, während der Rest vermutlich aus Birch-Hückel-Reduktionen resultiert.*)

In Abbildung 28 ist nun der prozentuale Anteil des Wasserstoffs in Methylgruppen bezogen auf den Gesamtwasserstoff gegen die Wasserstoffaufnahme aufgetragen.

Ausgehend von der nativen Steinkohle mit 19.5% H_{Me} bezogen auf ihren Gesamtwasserstoffgehalt wird in dieser Art der Darstellung

*) An dieser Stelle sei nochmals auf die kritische Stellungnahme zu den absoluten Zahlenwerten hingewiesen (s. Abschnitt 4.1.1.2, S. 48.)

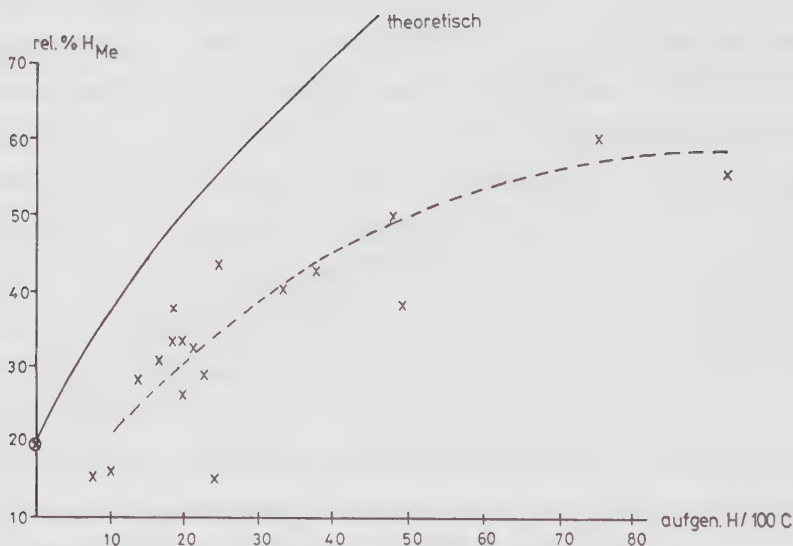


Abb. 28: Prozentualer Gehalt an Methylwasserstoff
bezogen auf den Gesamt-Wasserstoffgehalt

ebenfalls deutlich, daß bei Aufnahme der ersten 10 H-Atome es zu keiner Änderung im Methylgruppengehalt kommt.

Bei einer Aufnahme von 20 H-Atomen/100 C-Atome beobachtet man einen Anstieg des Gehalts an Methyl-Wasserstoffatomen auf ~ 31%, während 51% theoretisch für den Fall möglich wären, daß der Einbau von 2 H-Atomen eine Methylgruppe liefert.

Man sieht deutlich, daß die Zahl der Methylgruppen bedeutend geringer anwächst, als theoretisch möglich wäre. Weiterhin erreicht der prozentuale Gehalt an Methyl-Wasserstoff bezogen auf den Gesamt-Wasserstoffgehalt nach Einführen von ca. 60 H-Atomen einen nahezu konstanten Wert zwischen 50 und 60 Prozent (s. Tab. 13 u.15).

Wie bereits bei Methode A beschrieben, ergibt sich auch

bei den nach Methode B gewonnenen Produkten eine Abhängigkeit der Pyridin-Löslichkeit vom Methylgruppen-Gehalt (Abb. 29), die durch eine Exponentialfunktion angenähert werden kann. Dieses Ergebnis kann zwanglos dadurch interpretiert werden, daß die durch Spaltung verkleinerten Makromoleküle der Kohle sich besser in organischen Lösungsmitteln lösen können.

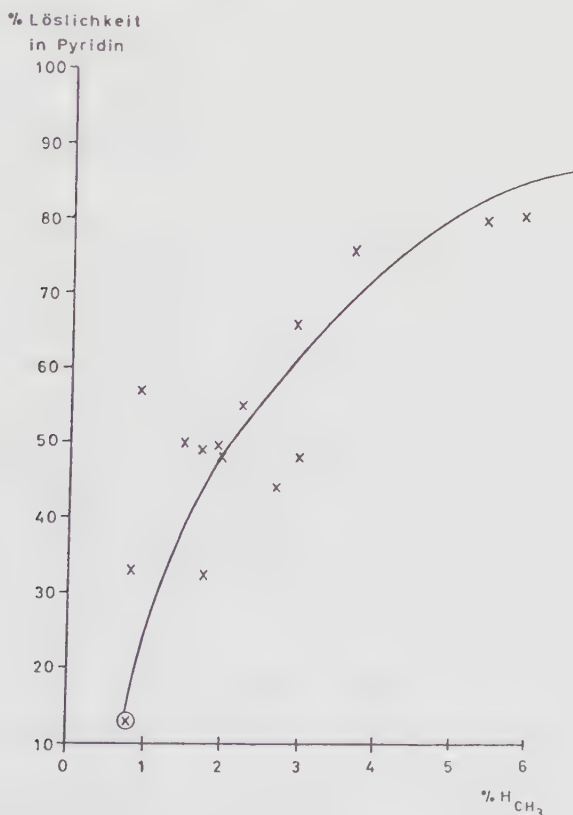


Abb. 29: Abhängigkeit der Pyridin-Löslichkeit vom Methylgruppengehalt

4.2.2.3. Quantitative Bestimmung des Wasserstoffs in aromatischer Bindung.

Wie in Abb. 10 und 25 dargestellt wurde, kann bereits durch die quantitative Auswertung des maximalen spezifischen Extinktionskoeffizienten der repräsentativen CH_{ar} -Bande bei 810 cm^{-1} eine Abnahme aromatischer Wasserstoffatome mit fortschreitender Reduktion beobachtet werden. Es wurden nun einige exemplarische Spektren über den gesamten Bereich der aromatischen "out-of-plane"-Schwingungen integral ausgewertet, um so nach Möglichkeit zu einer weiteren Quantifizierung des Reaktionsgeschehens zu kommen.

Nach Umrechnung des Transmissionsspektrums in Extinktionswerte konnte die Fläche unter der Kurve dadurch errechnet werden, daß eine Treppenfunktion mit 10 cm^{-1} Intervallbreite angepaßt wurde. Durch analoge Auswertung wie bei der Ermittlung der maximalen spezifischen Extinktionskoeffizienten (s. S. 42) erhält man so den integralen spezifischen Extinktionskoeffizienten der Bandengruppe zwischen 910 und 650 cm^{-1} $\epsilon_{\text{int}}^*(910-650)$. Wird dieser Wert nun mit den Oelert'schen Inkrementen aus Modellsubstanzen⁵⁴⁾ multipliziert, ergibt sich der Gehalt an aromatisch gebundenem Wasserstoff bzw. Kohlenstoff wie folgt:

$$\% \text{H}_{\text{ar}} = \epsilon_{\text{int}}^*(910-650) \cdot 1.14 \cdot 10^{-4}$$

$$\% \text{C}_{\text{ar}} = \epsilon_{\text{int}}^*(910-650) \cdot 1.37 \cdot 10^{-3}$$

Abbildung 30 ist das Ergebnis der Anwendung dieser Methode auf die Reduktionsprodukte. Ausgehend von einer nativen Kohle mit 0.87% Methyl- und 2.21% aromatisch gebundenem Wasserstoff ($\hat{=}$ 31.3 H_{ar} /100 C-Atome) sinkt mit fortschreitender Reduktion der Gehalt an H_{ar} auf unter 1% ab, während dann ungefähr 6% Methylwasserstoff gefunden werden (Vers. 29). Rechnet man diese Werte mit Hilfe der Elementar-

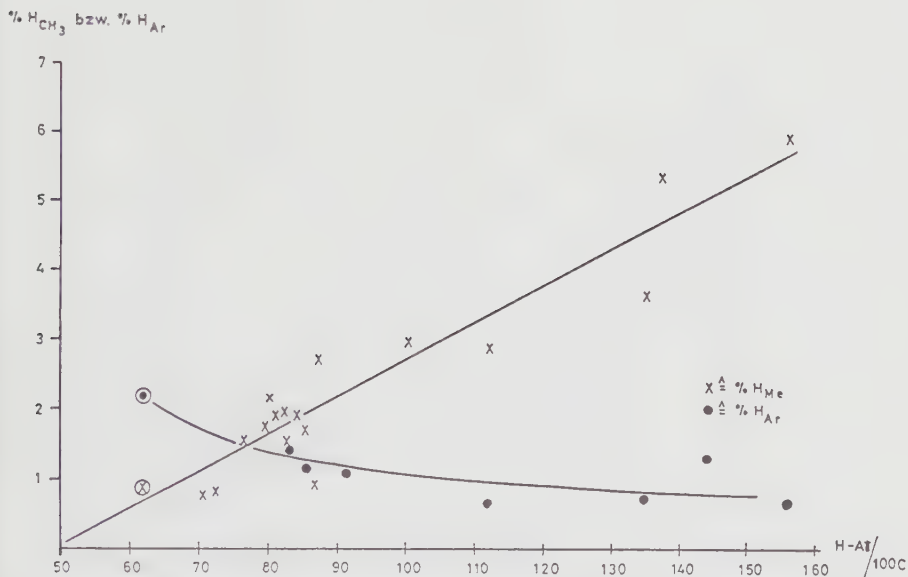


Abb. 30: Prozentualer Anteil von HCH_3 und H_{Ar} am Gesamtprodukt mit fortschreitender Reduktion.

analysen um, so ergeben sich als relative Gehalte der entsprechenden Bindungsarten des Wasserstoffs die in Abbildung 31 dargestellten Werte.*) Erkennbar ist dabei zuerst, daß die Reduktion nach Methode A geringfügig mehr Methylgruppen durch Bindungsspaltungen hervorruft und dementsprechend weniger Aromaten reduziert (der Gehalt an H_{Ar} ist deshalb höher). Weiterhin wird deutlich, daß sich die Abnahme an aromatischen Wasserstoff-Atomen bei weiteren Reduktionsstufen verlangsamt bzw. der Gehalt einen konstanten Wert von $\sim 8 H_{Ar}/100 H_{Ges}$ erreicht. Dieses Ergebnis ist jedoch fiktiv, da die Grundlinie im ausgewerteten Bandenbereich mit fortschreitender Re-

*) Der lineare Anstieg des Methylgruppengehaltes ergibt sich in diesem Diagramm durch die willkürliche Aufteilung der Abszisse

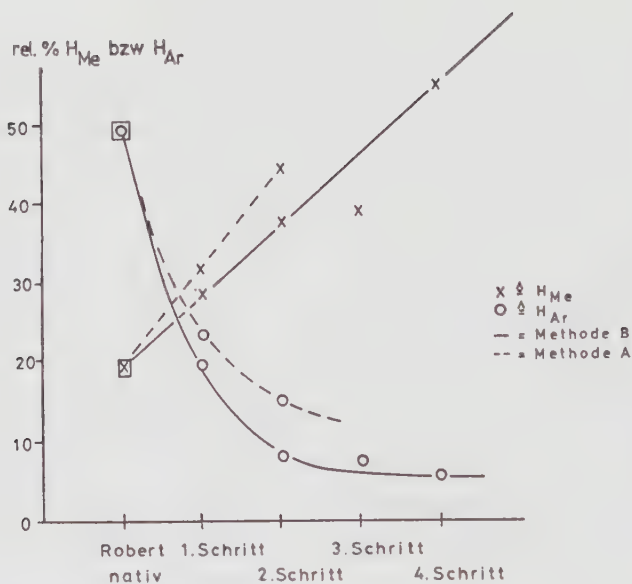


Abb. 31: Prozentualer Anteil von H_{Me} und H_{Ar} am Gesamtwasserstoffgehalt in Abhängigkeit von der Hydrierstufe.
(Vers. 3, 5, 6, 16, 27, 28, 29.)

duktion immer stärker zu höheren Wellenzahlen abfällt. Da jedoch die Auswertung immer auf gleiche Art erfolgen muß - die Inkremente werden auch auf diese vorgeschriebene Weise gewonnen -, ergibt sich für die stärker reduzierten Produkte ein zu hoher Meßwert für den Gehalt an aromatisch gebundenem Wasserstoff.

Trotz dieser Schwierigkeit soll abschließend die Aufnahme an Methyl-Wasserstoff mit der Abnahme von H_{Ar} verglichen werden (Abbildung 32).

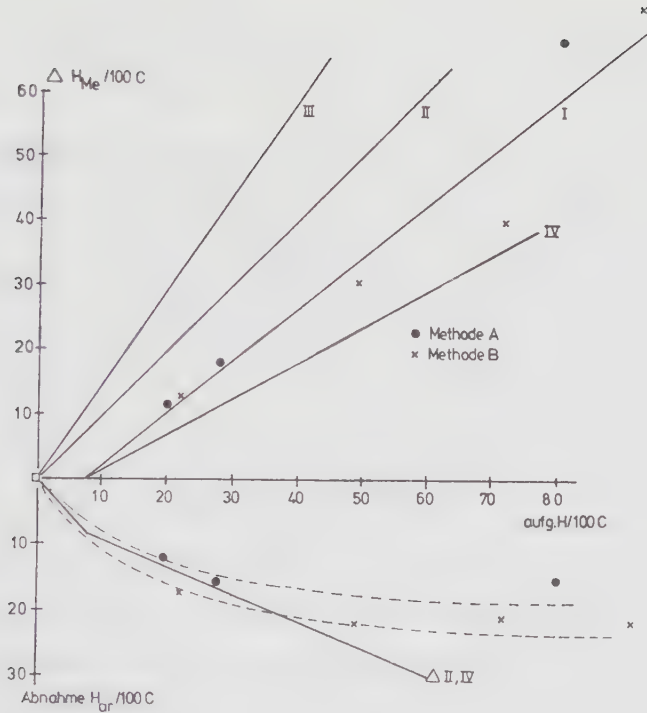


Abb. 32: Abhängigkeit der Zunahme von $H_{Me}/100 C$ sowie der Abnahme von $H_{Ar}/100 C$ von der Wasserstoffaufnahme bei der Stufenreduktion.

Im oberen Teil des Diagramms ist mit der Geraden I der spektroskopisch ermittelte Anstieg des Gehalts an Wasserstoff, der in neu entstandenen Methylgruppen gebunden ist, wiedergegeben, wobei in diesem Falle nur die Werte der Stufenreduktion für die Methoden A und B aufgetragen wurden. Gerade IV gibt die dazu tatsächlich benötigte Anzahl von Wasserstoffatomen für den Fall wieder, daß - wie auch bereits oben (Abb. 15 und 27) angenommen - die neuen Methylgruppen durch Spaltung von Methylenbrücken gebildet werden,

wobei die Aufnahme von je 2 H-Atomen zur Bildung einer Methylgruppe ($\hat{=}$ 3 H_{Me}) führt. (Ihre Abszissenwerte betragen $2/3$ von denen der Geraden I.)

Gerade III stellt den theoretisch maximal möglichen Gehalt an Wasserstoff in neugebildeten CH_3 -Gruppen für den angenommenen Spaltungsmechanismus dar. Die Gerade II stellt den für diesen Extremfall notwendigen Gesamtbedarf an einzuführenden Wasserstoff-Atomen dar. Die Differenz der Werte zwischen den Geraden II und IV ergibt die Zahl an Wasserstoffatomen, die nicht in Spaltungsreaktionen eingehen. Nimmt man nun an, daß dieser Wasserstoff nur im Zuge von Birch-Hückel-Reduktionen eingeführt wird, so ergibt sich die im unteren Teil des Diagramms eingezeichnete, errechnete Gerade für die Abnahme an aromatisch gebundenem Wasserstoff. Führt man so in einem Reduktionsschritt 20 H-Atome in die Kohle ein, könnten im Reduktionsprodukt maximal 10 Methylgruppen ($\hat{=}$ 30 H_{Me}) neu auftreten; experimentell (z.B. Vers. 3) beobachtet man jedoch nur eine Zunahme von 11.6 $H_{Me}/100\text{ C}$, für deren Auftreten aber nur 7.7 H-Atome von den insgesamt eingeführten 20 benötigt werden. Damit sollten ~ 12.3 H-Atome/100 C über die Reduktion von aromatischen Strukturen verbraucht worden sein und der Gehalt an H_{ar} entsprechend abgenommen haben.^{*)} Der so berechnete Wert stimmt gut mit dem spektroskopisch ermittelten überein (integrale Auswertung der Bandengruppe $910-650\text{ cm}^{-1}$ für Vers. 3: $-11.6\text{ }H_{ar}/100\text{ C}$).

Vergleicht man weiterhin die errechneten Werte mit den experimentellen, so kann man feststellen:

^{*)} Diese Annahme gilt nur für hochsubstituierte bzw. weitgehend anellierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

- 1) Die nach Methode A gewonnenen Werte stimmen innerhalb der in diesem Falle beachtlichen Fehlergrenzen mit den errechneten überein, wobei bei den weiterreduzierten Produkten die Verfälschung bedingt durch die schwierige Grundlinienfestlegung berücksichtigt werden muß. Es wird also bei der Reduktion mehr als die Hälfte ($\sim 60\%$) des eingeführten Wasserstoffs zum Abbau der Aromatstrukturen, der kleinere Teil zur Erzeugung von Methylgruppen, z.B. durch Spaltung von Methylenbrücken oder olefinischen Strukturen, verbraucht.
- 2) Nach Methode B ist der Abbau von aromatischen Strukturen nach Art der Birch-Reaktion etwas stärker, wie die gegenüber der errechneten Geraden erhöhte Abnahme von H_{ar} beweist. Die Übereinstimmung der beiden getrennten Analysen von H_{Me} und H_{ar} ist hier jedoch nicht ganz so gut wie im ersten Falle.

Es sei an dieser Stelle aber nochmals auf die Fehlergrenzen der Methode hingewiesen, in die sowohl der Fehler der Elementaranalysen als auch die Schwierigkeiten der quantitativen IR-Auswertung in der Abschätzung der Lage der Grundlinie und bei Erstellung der Inkremente eingehen. Trotz dieser Fehlerbreite von $\sim 40\%$ ergibt sich immer noch eine gute Übereinstimmung; die Trends der Veränderungen sind dagegen ohne Zweifel für die vorgestellten Reduktionsmöglichkeiten zu ermitteln. Über die Auswertung der Bandengruppe $910-650\text{ cm}^{-1}$ läßt sich also - wenn auch mit Einschränkungen - die Abnahme an aromatischen Strukturen direkt quantifizieren.

3.2.3. NMR-Spektren

Eine detaillierte Auswertung der NMR-Spektren wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen, da mit dieser Methode nur Pyridin-, besser noch nur Chloroform-Extrakte ausgewertet werden kön-

nen, die nur einen Teil des Produktes repräsentieren. Nach Oelert⁶⁹⁾ zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der CHCl_3 -Extrakte von Kohlen in dem hier bearbeiteten Inkohlungsbereich folgende Signale (δ -Werte):

0.9 ppm Protonen in Methylgruppen, die β - oder γ -ständig zu Aromaten sind

1.3 ppm Protonen in Methylen- oder Methingruppen, die β - oder γ -ständig zu Aromaten sind

2.5 ppm Alkylgruppen an Aromaten

~ 4 ppm Brücken-Methylen- oder Methin-Gruppen zwischen Aromaten

7-8 ppm Aromatische Protonen.

Nach Reduktion der Kohle mit solvatisierten Elektronen und nachfolgender Hydrolyse sind im ^1H -Spektrum nur noch Signale bei 0.9 und 1.3 ppm vorhanden, deren Breite sich gegenüber der Ausgangskohle vergrößert hat (untersuchte Produkte: 1a, 6a, 27a, 28a, 29a, 31a). Im Fuß des Methylen-Methin-Signals ist außerdem noch das Signal der α -ständigen Alkyl-Protonen zu erkennen. Auch bei größerer Verstärkung ergibt sich aus den Spektren kein Hinweis auf Brücken-Methylengruppen oder aromatische Protonen. Das Verhältnis Methylen- zu Methyl-Protonen beträgt für diese Extrakte 1.3 - 1.4. Betrachtet man nun die Elementaranalyse eines weitgehend hydrierten Produktes mit $\text{C}_{100}\text{H}_{112}\text{O}_{3.7}$ (Vers. 27), bei dem mit Hilfe der IR-Spektroskopie festgestellt wurde, daß 9.2 Wasserstoff-Atome aromatisch und 42.5 in Methylgruppen gebunden sind, so ergibt sich ein Restgehalt von 60.3 H-Atomen in anderer Bindung. Bildet man nun den Quotienten $\frac{\text{H}_{\text{CH}_2}}{\text{H}_{\text{CH}_3}}$, so ergibt sich ein Wert 1.42, der gut mit den Werten aus den NMR-Spektren übereinstimmt. Eine weitergehende Analyse al-

ler Produkte über ihre NMR-Spektren steht jedoch noch aus. Erst danach könnten quantitative Angaben zur Verteilung des aliphatischen Wasserstoffs gemacht werden.

4.2.4. UV-Spektren

Um eine Änderung des Gehaltes an aromatischen Strukturen mit fortschreitender Reduktion noch näher zu untersuchen, wurden die UV-VIS-Spektren der Extrakte von unterschiedlich stark reduzierten Produkten aufgenommen.

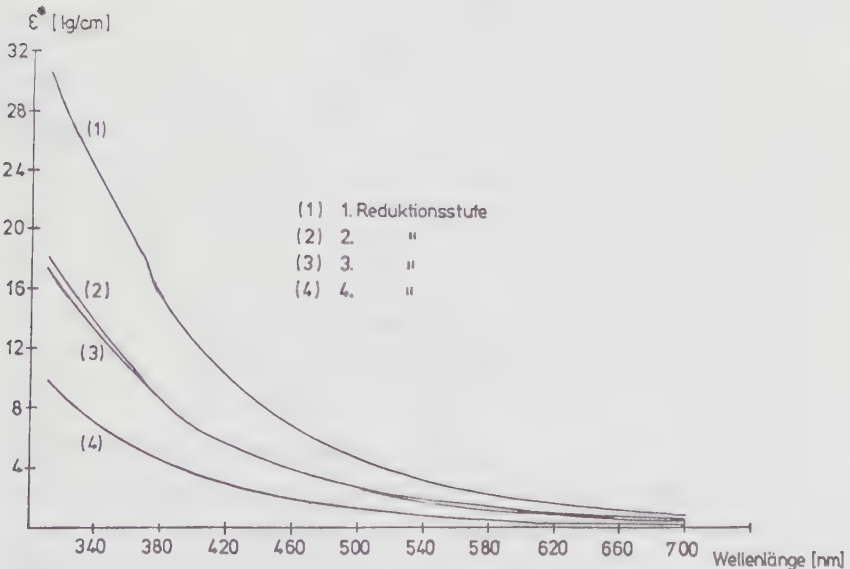


Abb. 33: UV-VIS-Spektren der Pyridin-Extrakte
von Reduktionsprodukten.

Im Bereich von 1000 nm bis 600 nm sind keine Absorptionsbanden zu beobachten, danach erfolgt ein unstrukturierter Anstieg, der bis

ins Vakuum-UV zu verfolgen ist. Bei 400 nm ergibt sich für ein einfach-reduziertes Produkt ein $\epsilon^* = 12 \frac{l}{gcm}$, dieser Wert sinkt in der 4. Reduktionsstufe auf $4 \frac{l}{gcm}$ ab. Es kommt also nach diesen Daten in einem gewissen Maße zum Abbau aromatischer Strukturgruppen, wenn diese allein für das Spektrum verantwortlich sind. Anzumerken wäre in diesem Zusammenhang, daß z.B. Anthracen bei 380 nm einen Extinktionskoeffizienten von $\sim 5000 \frac{l}{gcm}$ besitzt¹³⁵⁾. Für die schwarze Farbe der Kohle sind deshalb andere Erklärungen als aromatische $\pi - \pi^*$ -Übergänge heranzuziehen.

4.3. Die Wirksamkeit der Reduktion bei unterschiedlich inkohlten Kohlen

Um zu überprüfen, ob die oben vorgestellte Reduktionsmethode auch bei jüngeren bzw. älteren Steinkohlen anwendbar ist, wurden folgende Kohlen einer Reduktion nach Methode B unterworfen:

- 1) Anthrazit mit 6.9% Flüchtigen (waf) (K 7)
- 2) Esskohle mit 15.0% Flüchtigen (waf) (K 15)
- 3) Fettkohle mit 21.4% Flüchtigen (waf) (K 21)
- 4) Fettkohle mit 23.6% Flüchtigen (waf) (K 24)
- 5) Gaskohle mit 30.6% Flüchtigen (waf) (K 31)
- 6) Gasflammkohle mit 35.6% Flüchtigen (waf) (K 36)
- 7) Gasflammkohle mit 37.7% Flüchtigen (waf) (K 38)

In Abbildung 34 ist nun die Änderung des Gesamtwasserstoff- bzw. des Methylwasserstoff-Gehaltes durch Reduktion gegen das H/C-Verhältnis der eingesetzten Kohlen auftragen. In diesem Diagramm sind nur die Reduktionsprodukte aufgenommen, die in Triglyme/DME nach Variante I in einstufiger Reaktionsführung gewonnen wurden (s. Tab. 12 u. 16). Es zeigt sich deutlich, daß im Bereich des sog. Inkohlungssprunges ($\sim 25\%$ Flüchtige (waf)) die besten Reduktions-

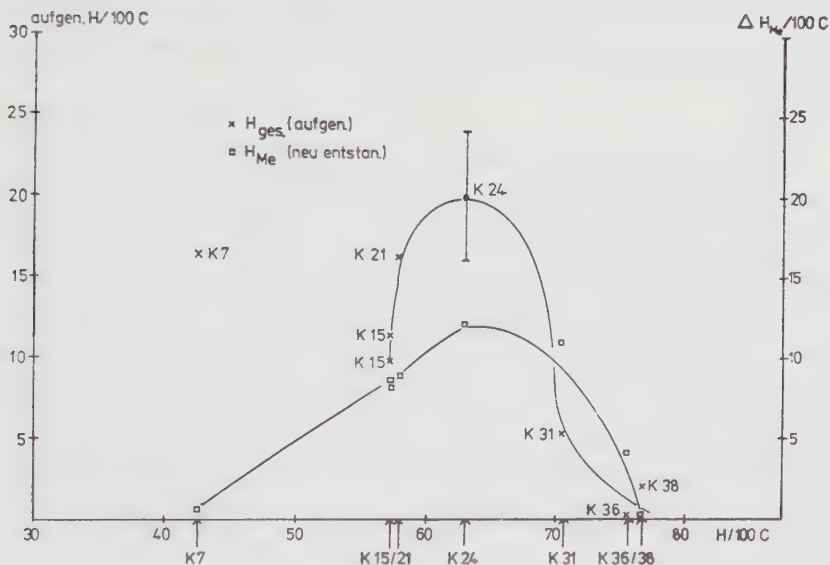


Abb. 34: Wirksamkeit der Reduktion in Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad.

ergebnisse zu erhalten sind. In diesem Bereich können nach Methode B pro Hydrierschritt bei einem Gewichtsverhältnis Kalium/Kohle gleich 1 : 1 ~ 20 H-Atome pro 100 C-Atome eingeführt werden, der Gehalt an Wasserstoff in Methylgruppen ändert sich dabei um ~ 12 H_{Me} .

Weniger inkohlte Kohlen mit einem höheren H/C-Verhältnis nehmen ebenfalls Wasserstoff auf, hier ist jedoch der Erfolg der Reduktion schwieriger zu beurteilen, da sich nach Reduktion ein Teil des Produktes (~ 10%) im Lösungsmittel Triglyme löst und daraus nur durch starkes Ansäuern ausgefällt werden kann. An den so gefällten

Produktanteilen haftet das Lösungsmittel so stark, daß auch nach wiederholtem Waschen mit verdünnter Säure und Wasser noch Glyme-Spuren in den IR-Spektren nachweisbar sind.^{*)} In das Diagramm sind daher nur die C,H-Verhältnisse der im Reaktionsgemisch unlöslichen Anteile eingetragen, die eine gewisse Aufnahme an Wasserstoff bestätigen.

Höher inkohlte Kohlen bis zu den Magerkohlen nehmen mit abnehmendem H/C-Verhältnis ebenfalls weniger Wasserstoff auf als die besonders geeigneten Fettkohlen. Parallel zu dieser Wasserstoffaufnahme nimmt auch die Bildung von Methylgruppen ab, die bis zum Anthrazit nahezu auf Null absinkt. Bei der Reduktion des Anthrazits wurde jedoch eine überraschend hohe Aufnahme von Wasserstoff gefunden (+ 16.2 H/100 C). Dieser Wasserstoff könnte nach Art der Birch-Reduktion reagiert haben, da nicht mehr genügend aktivierte Methylenbrücken für Spaltungsreaktionen zur Verfügung stehen^{**)}, so daß die Zahl der CH₃-Gruppen praktisch unverändert bleibt.

^{*)} Die Nachweisgrenze mit Hilfe der IR-Spektren liegt bei ~ 0.5 Gew.-% im Produkt.

^{**)} Es wird in der Literatur beschrieben¹⁴⁰⁾, daß Graphit-Kalium-Einlagerungsverbindungen, die in THF aufgeschlämmt wurden, bei der Hydrolyse mit H₂O keine Wasserstoffentwicklung zeigen, sondern ein Graphit-Reduktionsprodukt gebildet wird, das eine mittlere Zusammensetzung von C₁₀₀H_{12.5} hat. Anthrazit, der wahrscheinlich auch weitgehend graphitoid aufgebaut ist, könnte analog reagieren, während bei geringer inkohlten Kohlen die graphitartigen Strukturen noch nicht so weitgehend ausgebildet sind, um diese Art der Reaktion in den Vordergrund treten zu lassen.

Während die Kohlen in der Nähe des Inkohlungssprunges durch einstufige Reduktion zu ungefähr 40% in Pyridin löslich wurden, blieb der Anthrazit weiterhin unlöslich, Magerkohle jedoch wurde zu 19 bzw. 13% in Pyridin löslich. Bei den wenig inkohlten Kohlen änderte sich die Pyridinlöslichkeit praktisch nicht.

4.4. Teilchen- und Molekülgrößen

Zur Abschätzung der Teilchengrößen in den Reduktionsprodukten wurde eine nach Methode A gewonnene Probe (Vers. 3) erschöpfend mit Pyridin extrahiert (~ 40% löslich) und dieser Extrakt einer fraktionierten Ultrafiltration unterworfen.^{*)} Dazu wurden 5 verschiedene Membranfilter aus regenerierter Zellulose mit fallendem Porendurchmesser^{**)} eingesetzt. Auf diese Weise konnten 6 Fraktionen mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern gewonnen werden: > 200 nm, 200-35 nm, 35-20 nm, 20-10 nm, 10-5 nm und < 5 nm, wobei der Produktanteil, der auf dem Filter mit 200 nm Porenweite zurückbleibt, als nicht gelöst, derjenige, der das Filter < 5 nm passiert, als niedermolekular betrachtet werden muß.

Tabelle 3 zeigt nun das Ergebnis der Ultrafiltration.

^{*)} Zur Theorie der fraktionierten Ultrafiltration siehe ⁸⁹⁾ und die weitere dort zitierte Literatur.

^{**)} Auf die Problematik der genauen Bestimmung der Porendurchmesser wird ebenfalls in ⁸⁹⁾ eingegangen.

Teilchengröße	%
> 200 nm	4.2
200 - 35 nm	4.7
35 - 20 nm	1.9
20 - 10 nm	12.5
10 - 5 nm	13.0
< 5 nm	63.8

Tabelle 3: Teilchengrößenverteilung im Pyridin-
Extrakt einer reduzierten Steinkohle

Es zeigt sich deutlich, daß die Kohle durch die Reduktion mit solvatisierten Elektronen und nachfolgende Hydrolyse sehr weitgehend zu niedermolekularen Produkten abgebaut wird. Die fraktionierte Ultrafiltration bestätigt also die mit Hilfe der quantitativen IR-Spektroskopie festgestellten Bindungsspaltungen.

Um das Ergebnis noch weiter zu verdeutlichen - die Breite der Teilchengrößenfraktionen ist doch sehr unterschiedlich -, wird in Abbildung 35 die Menge Produkt pro Nanometer, normiert auf die größte Fraktion gleich 100, als relative Häufigkeit $\bar{H}$ gegen den Porendurchmesser D aufgetragen. In dieser Art der Darstellung wird besonders deutlich, wie geringfügig der Anteil der größeren Teilchen im Produkt ist. Analoge Untersuchungen an katalytisch druckhydrierten Kohlen¹³⁷⁾ zeigen, daß die so erhaltenen Produkte eine weitgehend übereinstimmende Teilchengrößenverteilung besitzen. Friedel-Crafts-acylierte Steinkohlen enthalten dagegen einen signifikant höheren Anteil an Makromolekülen (gestrichelte Kurve in Abb. 34, aus ⁸⁹⁾). Das gilt auch für die mittels reduktiver Alky-

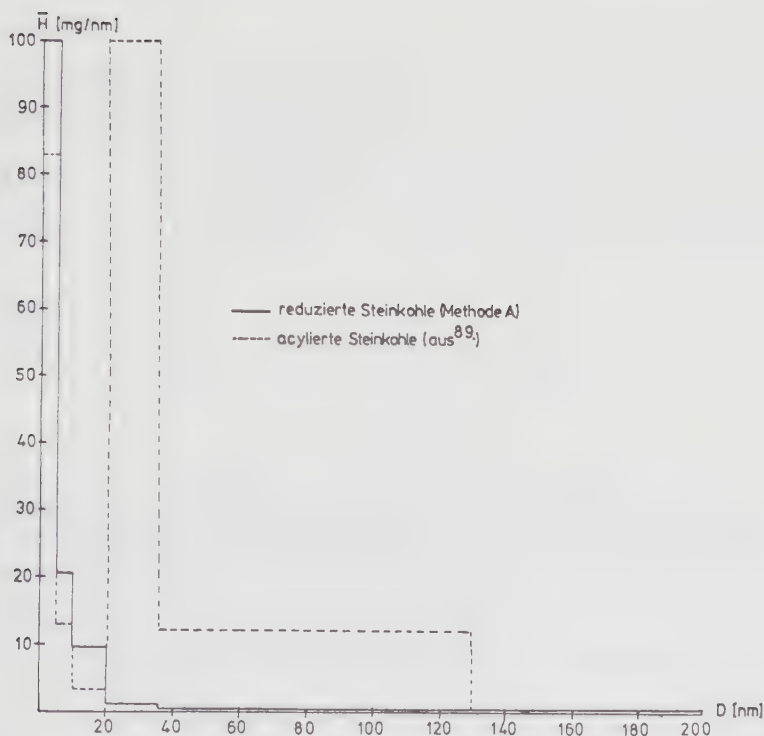


Abb. 35: Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen im pyridin-löslichen Anteil ($\sim 40\%$) einer reduzierten Steinkohle.

lierung nach der Methode von Sternberg¹⁹⁻²²⁾ löslich gemachten Proben¹⁴⁴⁾.

Für eine direkte Molekulargewichtsmessung der Proben kommen nur wenige Verfahren in Betracht. Die kolligativen Methoden (Osmometrie, Ebullioskopie, Kryoskopie) führen zu Zahlenmitteln des Molekulargewichts ($\bar{M}_n$). Um zu Gewichtsmitteln $\bar{M}_w$ zu gelangen, sind Messungen der Lichtstreuung oder des Sedimentationsgleichgewichts

erforderlich. Die genannten Verfahren können als Absolutmethoden verwendet werden; Relativmethoden scheiden für die hier vorliegende Fragestellung aus.

Die Messung des Sedimentationsgleichgewichtes ist langwierig, so daß meist die Messung der Sedimentationskonstanten s erfolgt, die als Proportionalitätskonstante zwischen der molekularen Sedimentationsgeschwindigkeit V_s und dem Zentrifugalfeld $\omega^2 r$ definiert ist¹⁴¹):

$$V_s = s \cdot \omega^2 r \quad (1)$$

so daß sich für die Bestimmung von s die Beziehung

$$s = \frac{1}{\omega^2 r} \cdot \frac{dr}{dt} \quad (2)$$

ergibt. Im Zentrifugalfeld erfolgt ein zusätzlicher Stofftransport durch Diffusion, der in der Lamm'schen Differentialgleichung berücksichtigt wird:

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t}\right)_r = - \frac{\delta(s\omega^2 r^2 c - rD(\delta c/\delta r))}{r\delta r} \quad (3)$$

Die erzwungene Sedimentation oder Flotation ist daher zu beobachten, wenn

$$s\omega^2 r^2 c \gg rD(dc/dr)$$

ist. Unter der Voraussetzung, daß die Reibungskoeffizienten für Sedimentation und Diffusion gleich groß sind, gilt die Svedberg-Gleichung

$$M_{SD} = \frac{s RT}{D(1-v_2^* \rho_1)} \quad (4)$$

Das so erhaltene zusammengesetzte Molgewicht M_{SD} ist konzentrationsabhängig, da s und D selbst konzentrationsabhängig sind. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Werte s_0 und D_0 einzuführen als

$$\lim_{c \rightarrow 0} s = s_0$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} D = D_0$$

und in Gleichung (4) s durch s_0 und D durch D_0 zu ersetzen. Bei den hier durchgeführten Messungen konnte durch Anwendung einer Absorptionsoptik bei so geringen Konzentrationen gemessen werden, daß $s \approx s_0$ und $D \approx D_0$ gesetzt werden kann. Da s_0 und D_0 selbst Mittelwerte sind, ist die theoretische Ableitung zur Ermittlung absoluter numerischer Werte schwierig¹⁴²⁾. Durch den Druck- und Verdünnungseffekt ergeben sich in der Meßküvette zudem nur scheinbare Werte s_{app} , so daß nach

$$s_{app} = s \left[1 + \text{const} \left(1 - \frac{r_m^2}{r_t^2} \right) \right] \quad (5)$$

die Druck- und Verdünnungseinflüsse eliminiert werden müssen¹⁴³⁾. Bei den hier durchgeführten Messungen erfolgte dies durch rechnerische Auswertung der erhaltenen Einzelmessungen nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Der Diffusionskoeffizient D_0 ist selbst von $\bar{M}_w$ abhängig (bei Kugeln innerhalb einer polymerhomologen Reihe proportional zu $M^{-1/3}$) und muß daher getrennt ermittelt werden. Eine geeignete Meßanordnung stand dafür jedoch nicht zur Verfügung. Ein Vergleich ist daher nur aus den nach Gleichung (4) erhaltenen Werten möglich. In Tabelle 4 sind nun die ermittelten Sedimentationskoeffizienten und die Daten der quantitativen IR-Auswertung zusammengestellt.

Fraktion [nm]	s [10 ⁻¹³ sec]	H/100 C	% H _{Me}	H _{Me} /100 C	$\epsilon_{\max}^*$ (810 cm ⁻¹)
Gesamt- produkt	-	111	2.99	41.9	48.9
>200	Sedimen- tation	75.7	1.23	17.5	46.8
200-35	2.78	100.9	3.72	52.1	52.5
35-20	3.57	157.7	4.35	61.0	30.2
20-10	3.87	81.0	1.31	18.4	29.6
10- 5	3.01	104.7	2.71	38.0	24.2
<5	keine Sedi- mentation	155.8	3.14	44.0	16.6

$$\bar{\Sigma} = 134.0 \text{ H} \quad \bar{\Sigma} = 39.6 \text{ H}_{\text{Me}}$$

Tabelle 4: Ultrazentrifugations- und IR-Ergebnisse
an fraktionierten Reduktionsprodukten

Aus der Korrelation der Sedimentationskoeffizienten mit der Porenweite der Ultrafilter ergibt sich nun die in Abbildung 36 wiedergegebene Beziehung.

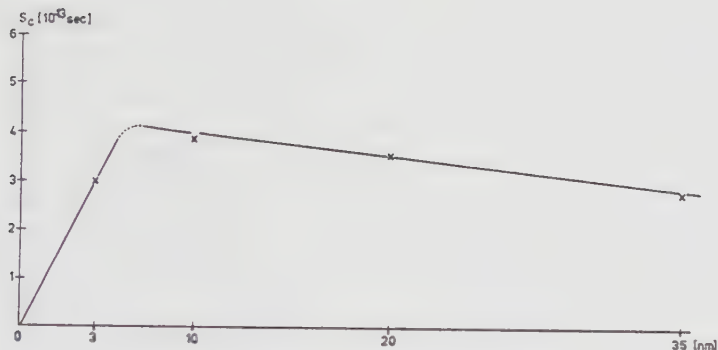


Abb. 36: Abhängigkeit der Sedimentationskoeffizienten von der Teilchengröße.

Bei kleinsten Teilchendurchmessern d ist ein starker Anstieg von s_c zu beobachten, wie das wegen der zunehmenden Massen zu erwarten ist. Der lineare Abfall zu größeren Teilchendurchmessern ist dagegen nicht plausibel und wurde z.B. bei katalytisch hydrierter Kohle nicht beobachtet¹³⁷⁾. In dem Faktor

$$F = \frac{RT}{D(1-v_2^* \rho_1)}$$

müssen daher unterschiedliche Größen für die Teilchen mit unterschiedlichem Durchmesser gelten, d.h. die abgetrennten Teilchen gehören nicht zu einer polymerhomologen Reihe, da T als einzige strukturunabhängige Größe bei allen Messungen näherungsweise konstant war. Da D mit einigen Einschränkungen als nicht sehr stark strukturabhängig angesehen werden kann, ist der empfindliche Auftriebsterm $1-v_2^* \rho_1$ zu diskutieren.

Unterschiede wie der Wechsel von Aromaten zu Paraffinen verur-

sachen erhebliche Änderungen in der Dichte und im partiellen spezifischen Volumen der Substanzen. Da bei allen auf Ultrafiltern zurückgehaltenen Fraktionen Sedimentation beobachtet wurde, gilt $v_2^* \rho_1 < 1$. Trotz kleiner werdendem s muß der numerische Wert für M zweifelsfrei größer werden, so daß $1 - v_2^* \rho_1$ kleiner werden muß. Das kann bei Veränderung des Verhältnisses von aliphatischen zu aromatischen Strukturgruppen leicht der Fall sein. In diesem Zusammenhang ist ein ähnlich abnormes Verhalten von katalytisch druckhydrierten Proben zu erwähnen. Aufschluß kann dabei die Messung von v_2^* geben, die mit der erforderlichen Präzision nicht möglich war. Diese nur aus Ultrazentrifugendaten erhaltene Aussage kann jedoch auch IR-spektroskopisch gestützt werden. Wie der Tabelle 4 zu entnehmen ist, steigt mit fallendem Teilchendurchmesser der Gehalt an Methylwasserstoff zunächst einmal drastisch an - die Produktanteile werden also "aliphatischer" -, wodurch die Interpretation des Anstiegs der Sedimentationskoeffizienten gestützt werden kann. Bei den Fraktionen mit kleinerem Teilchendurchmesser sinkt dann der Gehalt an Methylgruppen, wobei es sich bei dem Wert für die Fraktion 20-10 nm um einen Ausreißer handeln dürfte. Der Gehalt an aromatisch gebundenem Wasserstoff - hier wurden nur die maximalen spezifischen Exkinktionskoeffizienten der Bande 810 cm^{-1} vermessen - sinkt dagegen kontinuierlich mit fallendem Teilchendurchmesser, wodurch ein Hinweis auf den Zusammenhang zwischen Reduktion und gleichzeitiger Verkleinerung der Kohleteilchen gegeben ist. Weiterhin fällt bei den IR-Spektren der fraktionierten Produkte auf, daß nur bei der Fraktion 35-20 nm eine starke Bande bei 2640 cm^{-1} zu beobachten ist, die auf das Vorliegen von cyclo-olefinischen Strukturen - also typischen Birch-Produkten - hindeutet.

5. Zusammenfassung

- a) Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedlich inkohlte Steinkohlen mit Hilfe solvatisierter Elektronen reduziert, die durch Auflösung von Alkalimetall in unterschiedlichen Äthern ("Glymes") erzeugt wurden. Das entstandene Kohle-Polyanion konnte nachfolgend zur Einführung von Wasserstoff mit einem Protonenspender umgesetzt werden. Auf analoge Weise ist es möglich, Deuterium und Alkylgruppen durch Umsetzung des Anions mit D_2O bzw. Alkylhalogeniden im begrenzten Umfang in das Kohlegerüst einzubauen. Näher untersucht wurden Kohlereduktionsprodukte, die durch Umsetzung einer Fettkohle mit der "blauen Lösung" von K-Na-Legierung in 1,2-Dimethoxyäthan bzw. Kalium in Triglyme/DME-Mischungen und nachfolgender Hydrolyse bei tiefen Temperaturen gewonnen wurden.
- b) Elementaranalytisch konnte dabei festgestellt werden, daß durch eine einstufige Reduktion 20 - 25 H-Atome pro 100 C-Atome in die Kohle eingeführt werden; ein solches Produkt ist dann zu 40 - 50% in Pyridin und zu ca. 20 - 25% in Chloroform löslich. Weiterhin wurde beobachtet, daß diese Reduktion mit gleicher Wirksamkeit auf vorreduzierte Produkte bzw. deren Pyridin-Extrakte und Extraktionsrückstände angewendet werden kann.

In mehreren Reduktionsschritten konnten auf diesem Wege Produkte hergestellt werden, deren H/C-Verhältnis bis zu 1.5 beträgt und die zu 80% in Pyridin löslich sind (gegenüber $H/C = 0.63$ und 12% Löslichkeit der nativen Steinkohle). Die Direktbestimmung des Sauerstoffgehalts deutet darauf hin, daß diese Produkte lösungsmittelfrei sind. Das weitestgehend

reduzierte Produkt zeigt eine elementare Zusammensetzung gemäß $C_{100}H_{156}O_{2.2}$, während die Ausgangskohle $C_{100}H_{63}O_{3.2}$ entsprach.

- c) Die Anwendung unterschiedlicher spektroskopischer Methoden auf die Reduktionsprodukte ergab folgende Resultate.

1) IR-Spektroskopie

Mit Hilfe der quantitativen IR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, daß die eine Hälfte des eingeführten Wasserstoffs im Zuge von Aromatreduktionen nach Art der Birch-Hückel-Reduktion, die andere Hälfte bei Spaltungsreaktionen an Methylenbrücken bzw. von anderen geeigneten Strukturgruppen unter Bildung von Methylgruppen aufgenommen wird. Für die Bestimmung wurde die Bande der CH_3 -Deformationsschwingung (1375 cm^{-1}) nach einem Inkrementverfahren über ihren spezifischen Extinktionskoeffizienten quantitativ ausgewertet und das jeweilige Ergebnis anhand spektroskopischer Messungen der Abnahme von aromatisch gebundenem Wasserstoff überprüft.

2) UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Auch bei den weitergehend reduzierten Produkten wurden starke UV-Absorption und Fluoreszenz beobachtet, die nur mit dem Vorliegen von aromatischen Strukturen erklärt werden können. Die nur mäßig strukturierten Fluoreszenzspektren deuten auf das Vorliegen von Aromateinheiten mit 3 - 4 annellierten Kernen als mögliche Kohlebausteine hin.

3) ESR- und NMR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren der Reduktionsprodukte zeigen - wie die

native Kohle - ein einzelnes, unstrukturiertes Signal mit einem g-Wert nahe demjenigen des freien Elektrons. Spindichtebestimmungen deuten auf eine mäßige Abnahme der Radikalkonzentration im Zuge der Reduktion. Die NMR-Spektren der pyridinlöslichen Produktanteile zeigen Signale von aliphatischen Protonen, während ein Hinweis auf aromatische fehlt. Eine detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchung der Hydrierprodukte auf die Gehalte an unterschiedlich gebundenem aliphatischen Wasserstoff steht noch aus.

- d) Die fraktionierte Ultrafiltration an pyridinlöslichen Produktanteilen zeigt, daß der größere Teil ($> 60\%$) der reduzierten Kohle niedermolekular ist (Teilchengrößen < 5 nm), und bestätigt so die Hinweise der Strukturgruppenanalyse auf Bindungsspaltungen im Zuge der Reduktion.
- e) Reduktionen, die an jüngeren und älteren Kohlen ausgeführt wurden, machen deutlich, daß die Wirksamkeit der Reduktion mit solvatisierten Elektronen für Kohlen am sog. Inkohlungsprung am größten ist. Ältere Kohlen - sogar Anthrazit - erfahren jedoch auch eine nennenswerte Wasserstoffaufnahme, jüngere Kohlen dagegen - und auch Braunkohle - sind auf diese Weise schlechter reduzierbar.

6. Experimenteller Teil

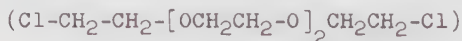
6.1. Reagenzien und Geräte

Die Reduktionen von Kohle mit Hilfe der "blauen Lösungen" und die nachfolgende Aufarbeitung wurden - um Oxidationsreaktionen zu vermeiden - insgesamt unter Schutzgas (Argon) ausgeführt. Die zur Solvation der Elektronen verwendeten Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyäthan und Triäthylenglykoldimethyläther (Triglyme) waren, ebenso wie Hexamethylenphosphorsäuretriamid (HMPT), kommerziell erhältlich. Triglyme und DME wurden zur Reinigung zuerst von Kalium, danach von Natrium-tetraäthylaluminat abdestilliert und unter Argon aufbewahrt. HMPT wurde durch Destillation von Kalium gereinigt.

Das in einigen Versuchen verwendete "Octaglyme" und das verätherte Polyäthylenglykol 400 wurden wie nachfolgend beschrieben dargestellt:

Octaglyme (I)

1. 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan (II)



Zu einer gekühlten Mischung von 5 mol ($\hat{=}$ 971.25 g) Tetraäthylenglykol und 11 mol ($\hat{=}$ 885 ml) wasserfreiem Pyridin wurden im Laufe von 6 Stunden 11 mol ($\hat{=}$ 1308.75 g) Thionylchlorid zugetropft. Das entstandene Rohprodukt wurde mit Xylol-Isomeren-Gemisch aufgenommen und mit Äther extrahiert. Nach Filtration konnten der Äther, das Xylol und das überschüssige SOCl_2 abdestilliert und das Produkt mit Hilfe einer Kurzwegdestillation bei 100°C und $5 \cdot 10^{-3}$ mbar gereinigt werden. Ausbeute: 812.2 g $\hat{=}$ 3.51 mol ($\hat{=}$ 70.2% d.Th.) (I).

2. Kaliumsalz von O-Methyl-diäthylenglykol + (II)

Zu 10 mol ($\hat{=}$ 1920 g) O-Methyl-diäthylenglykol, das über Molekularsieb $3\text{\AA}$ grob vorgetrocknet war, wurden bei Raumtemperatur 4 g-Ät. ($\hat{=}$ 156.4 g) Kalium gegeben und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt (ca. 12 h).

Danach wurde auf 120°C erhitzt, im Laufe von 2 Stunden (II) (2 mol $\hat{=}$ 461.8 g) zugetropft und weitere 5 Stunden bei 150°C gerührt. Das ausgefallene Kaliumchlorid wurde auf einer beheizten Fritte ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) abgetrennt und mit Xylol gewaschen. Danach konnte das gesamte Xylol abdestilliert, das Rohprodukt mit viel Wasser versetzt und mit Hexan zur Entfernung der Xylolspuren extrahiert werden. Das Wasser wurde danach abgetrennt und das Rohprodukt bei $70^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ mbar mit Hilfe einer Kurzwegdestillation vom überschüssigen O-Methyl-diäthylenglykol befreit. Die Kurzwegdestillation des Produkts erfolgte bei $190^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ mbar und ergab eine Ausbeute von 420 g (I) ($\hat{=}$ 1.06 mol = 53% d.Th. bezogen auf eingesetztes (II)). Das so gewonnene Produkt zeigte im IR-Spektrum keine Bande oberhalb 3000 cm^{-1} , die auf nicht umgesetztes O-Methyl-diäthylenglykol gedeutet hätte.

Dimethyläther des PEG 400* (III)

Aus der Mischung von 3 mol ($\hat{=}$ 1200 g) PEG 400 und 6.5 mol ($\hat{=}$ 260 g) NaOH wurde das Natriumalkoholat durch Abschleppen des Wassers mit Hilfe von Xylol (2 l, Dauer $\sim$ 72 Stunden) dargestellt. Zur Vervollständigung der Umsetzung erfolgte danach eine Zugabe von 0.3 mol ($\hat{=}$ 18.4 g) Na_2O . Danach wurden 3.7 mol ($\hat{=}$ 351.5 ml) Dimethylsulfat zu der siedenden Mischung getropft und 3 Stunden weitergerührt.

*) PEG 400 $\hat{=}$ Polyäthylenglykol mit $\overline{M}_n \approx 400$; großtechnisches Produkt.

Das ausgefallene Natriumsulfat wurde heiß ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) abgetrennt, die Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt mit Hilfe der Kurzwegdestillation bei $200^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ mbar gereinigt. Ausbeute: 835 g (III) ($\hat{=}$ 1.95 mol = 65% d.Th.).

Mit beiden Produkten können als Mischung mit DME im Verhältnis 6:1 bei -20°C mit Kalium stabile "blaue Lösungen" erhalten werden.

Die C-, H-, O-, N-, S-Analysen der nativen Kohlen bzw. der Reduktionsprodukte wurden in der Bergbau-Forschung GmbH., Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Essen, bzw. im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim-Ruhr, durchgeführt. Dabei erfolgte die Bestimmung des Sauerstoffgehalts jeweils im direkten Verfahren.

Die Immediat-Analysen wurden nach ³⁹⁾ ausgeführt (Bestimmung von H_2O nach DIN 51718, von Asche nach DIN 51719, von Flüchtigen Bestandteilen nach DIN 51720).

Die Bestimmung der Löslichkeit in Pyridin wurde in Soxhlet-Extraktoren durchgeführt. Dazu wurde ca. 400 mg Produkt in Glasfaserhülsen eingewogen und ca. 48 h extrahiert, bis das Pyridin farblos ablief. Der Rückstand wurde dann mit Methanol zur Entfernung des überschüssigen Pyridins gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Der Extrakt wurde nach Abdestillation des Pyridins im Vakuum bei $\sim 10^{-3}$ mbar getrocknet. Die Berechnung der Löslichkeit erfolgte über die Auswaage des Rückstandes.

Für die IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer-Spektrometer 125 zur Verfügung. Dazu wurden 2.4 mg Substanz in ca. 400 mg Rubidiumjodid zu einem Preßling verarbeitet.

Die Vermessung der ^1H -NMR-Spektren erfolgte mit den Geräten Varian A60 und A80. Lösungsmittelfreie Pyridinextrakte wurden dafür in Pentadeuteropyridin gelöst.

Die UV-VIS-Spektren von pyridinlöslichen Produktanteilen wurden mit den Spektrometern Cary II der Fa. Beckman Instruments und Spectronic Z10-UV der Fa. Shimadzu/Bausch & Lomb aufgenommen.

Für die ESR-Spektren stand das Spektrometer VFR 2100 der Fa. Varian zur Verfügung. Spindichte-Messungen wurden in der Bergbau-Forschung GmbH., Essen, durchgeführt.

Das Spektrometer Hitachi MPF-2A diente zur Vermessung der Fluoreszenz-Spektren der pyridinlöslichen Produktanteile.

Gasanalysen wurden mit einem CEL 103-Massenspektrometer in Verbindung mit einer PDP 10-Rechenanlage im "on-line"-Betrieb ausgeführt.

6.2. Eingesetzte Kohlen

6.2.1. Aufbereitung

Die flözreinen Kohlen wurden in stückiger Form zur Vermeidung von Oxidation unter Wasser von den entsprechenden Schachtanlagen bezogen, grob vorgetrocknet und im Backenbrecher auf 5-10 mm große Stücke zerkleinert. Danach erfolgte eine zweistufige Mahlung in einer Prallstift- und einer Ringsiebmühle unter Zusatz von Trockeneis zur Versprödung der Kohle, zur Kühlung der Mahlwerkzeuge und als Schutzgas. Die so aufgemahlene Kohle mit einem mittleren Körnungsdurchmesser von $60\ \mu$ (Siebanalyse) wurde dann bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar getrocknet und unter Schutzgas (Argon) aufbewahrt.

6.2.2. Immediat- und Elementaranalysen der eingesetzten Kohlen

In Tab. 5 sind die Analysendaten der verwendeten flözreinen Kohlen zusammengetragen.

6.2.3. Ergebnisse der quantitativen IR-Auswertung
für die nativen Kohlen

	$\epsilon_{\max}^*$	$[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}]$			%	%	Anzahl	rel. %
	2915	1600	1375	810	CCH_3	HCH_3	$\frac{\text{HMe}}{100 \text{ C-Atome}}$	$\frac{\text{HMe}}{\text{bezogen auf H}_{\text{ges}}}$
K 7	-	27.3	15.7	21.7	2.89	0.72	10.1	23.9
K 15	64.4	121	16.0	60.8	2.94	0.74	10.3	18
K 21	84.3	107.4	10.6	38.7	1.95	0.49	6.5	10.9
K 24	113	136	18.97	82.3	3.49	0.87	12.3	19.5 ^{**)}
K 24a ^{*)}	166	178	24.82	92.4	4.57	1.14	16.2	21.7
K 24b ^{*)}	54	166	8.49	50.3	1.56	0.39	5.9	9.7
K 31	53.6	71.3	8.14	38.4	1.49	0.37	5.2	7.4
K 36	47.48	101.1	30.38	25.69	5.59	1.4	19.8	26.2
K 38	34.6	94.5	28.9	61.01	5.32	1.33	18.97	24.8

*) K 24a stellt den pyridin-löslichen, K 24b den pyridin-unlöslichen Anteil der nativen Steinkohle K 24 dar.

**) K 24 enthält $2.21\% \text{ H}_{\text{ar}} \hat{=} 31.3 \text{ H}_{\text{ar}}/100 \text{ C-Atome}$

Tab. 6: Quantitative IR-Untersuchungen
an den Einsatzkohlen

6.3. Die fraktionierende Ultrafiltration

Die fraktionierende Ultrafiltration wurde auf gleiche Art wie in ⁸⁹⁾ bzw. ¹⁴⁶⁾ beschrieben durchgeführt. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Einwaage: 0.9812 g Produkt (3a).

Frak- tions- Nr.	Teilchen- größe [nm]	Auswaage [g]	%	$\frac{\text{mg}}{\text{nm}}$	$\bar{H} \left[\frac{\text{mg}}{\text{nm}} \right]$
1	> 200	0.0635	4.2	-	-
2	200-35	0.0715	4.7	0.43	0.22
3	35-20	0.0293	1.9	1.95	1
4	20-10	0.1907	12.5	19.07	9.76
5	10- 5	0.1984	13.0	39.7	20.3
6	< 5	0.9771	63.8	195.4	100

Tab. 7: Ergebnisse der fraktionierenden Ultrafiltration

6.4. Reduktion in HMPT/Triglyme

Zu einer Lösung von 0.2 g-Atom $\hat{=}$ 4.6 g Natrium in 100 ml flüssigem Ammoniak wurde bei -35°C eine Mischung aus je 250 ml HMPT und Triglyme gegeben und das Ammoniak danach bei -20°C weitgehend abdestilliert. In die zurückbleibende blau-schwarze, gel-artige Mischung trug man unter kräftigem Rühren 12 g Kohle ein. Nach etwa 90 min wurden 0.2 mol $\hat{=}$ 6.4 g Methanol zur Hydrolyse bei -20°C rasch zugegeben und ~ 12 h weitergerührt. Vom Unlöslichen konnte danach abzentrifugiert werden. Nach Waschen mit 2n HCl und viel Wasser und Trocknen erhielt man 5 g (Produkt a). Aus der überstehenden

Lösung wurde das Produkt durch Zugabe von 500 ml Hexan ausgefällt, abzentrifugiert, mit 2n HCl bzw. viel Wasser gewaschen und getrocknet (Produkt B, Auswaage: 8.2 g). Aus der Hexanphase konnte im weiteren durch Zugabe von H₂O ein braunes, dickflüssiges Öl gewonnen werden, das über sein IR-Spektrum als Zersetzungsprodukt von HMPT identifiziert werden konnte.

	native Kohle	Produkt (a)	Produkt (b)
% C	84.2	79.2	73.1
% H	4.45	5.51	5.91
% O	3.6	6.6	7.9
% N	1.39	0.75	2.44
% P	0.03	0.32	0.28
ΔH/100 C	-	20.5	34.0
ΔN/100 C	-	-0.9	1.16
ΔO/100 C	-	3.05	4.91
ΔP/100 C	-	0.16	0.14

Tab. 8: Elementaranalysen (Werte unkorrigiert)

Native Kohle: C₁₀₀H₆₃O_{3.2}N_{1.7}P_{0.01}

Produkt (a): C₁₀₀H_{83.5}O_{6.3}N_{0.8}P_{0.17}

Produkt (b): C₁₀₀H₉₇O_{8.11}N_{2.9}P_{0.15}

6.5. Reduktion in 1,2-Dimethoxyäthan (DME) (Methode A)

6.5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

500 ml DME wurden in einem 1000-ml-Planschliffkolben, der mit Rührer und Pulverdosierrichter versehen war, auf -70°C abge-

kühlt und danach 11.25 g Kalium-Natrium-Legierung (Gewichtsverhältnis 4:1), d.s. 0.329 g-At. Alkalimetall, zugegeben. Unter intensivem Rühren - evtl. durch Einbringen des Reaktionsgefäßes in ein Ultraschallbad - erschien nach ca. 30 min die Blaufärbung. Nach weiteren 2 Stunden wurde nun über den Pulverdosierrichter soviel Kohle zugegeben, bis die Blaufärbung verschwunden war. Dafür wurden je nach Versuch etwa 8 g Kohle benötigt. Es wurde mindestens weitere 12 Stunden bei -70°C gerührt, danach mit 20 ml Wasser oder Deuteriumoxid hydrolysiert und das DME nach Erwärmen auf Raumtemperatur abdestilliert (Sdp. 20°C , 1 Torr). Das Reaktionsprodukt konnte dann mit Wasser aufgenommen, auf einer Fritte mit ca. 1 Liter 2n HCl und ca. 3 Liter Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. (Auswaage: 7 - 7.6 g bei 8 g Einsatzkohle.)

Die Ermittlung eines Umsatzgrades kann nun dadurch erfolgen, daß man davon ausgeht, daß Kalium und Natrium gleich schnell reagieren. Man bezieht sich weiterhin auf den "organischen" Anteil der Kohle (alle Elementaranalysen werden "waf" eingesetzt) und berücksichtigt die eventuelle Veränderung im Aschegehalt nicht. Dann sieht die Umsatzberechnung für einen typischen Versuch (Vers. 1, Tab. 9) wie folgt aus:

Auf 10 g Kohle kommen 0.41 g-At. Alkalimetall

Damit konnten maximal 0.413 g H/10 g Kohle eingeführt werden.

10.000 g K 24 enthalten 0.472 g H

10.413 g Produkt enthalten 0.885 g H $\hat{=}$ 8.5%

Mit einem als unverändert angenommenen Gehalt an Kohlenstoff (89.4%) folgt für das Produkt die Summenformel

$\text{C}_{100}\text{H}_{113.4}$ oder $\Delta\text{H}_{\text{theor.}} = 50.4/100 \text{ C}$

Mit $\Delta\text{H}_{\text{exp.}} = 30.2/100 \text{ C}$ ergibt sich so ein Umsatz von 59.9%
=====

6.5.2. Ergebnisse der Reduktion nach Methode A

6.5.2.1. Protolyse des Kohle-Polyanions mit H_2O (D_2O)

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse für die hydrolytisch aufgearbeiteten Reduktionsprodukte zusammengestellt. Dabei hat die Bezifferung der Spalten folgende Bedeutung:

- Spalte 1: Versuchsnummer
(Zusatz "a" $\hat{=}$ Daten für den Pyridin-Extrakt,
"b" $\hat{=}$ Daten für den Extraktionsrückstand)
- Spalte 2: Zur Reduktion eingesetztes Material
- Spalte 3: Zeitpunkt der Protolyse
- Spalte 4: Reagenz zur Protolyse
- Spalte 5: molare Menge Alkalimetall je 10 g eingesetztes Material
- Spalte 6: daraus berechnete, theoretisch mögliche Wasserstoff- bzw. Deuteriumaufnahme ($\Delta_{\text{theor.}}/100$ C-Atome)
- Spalten 7, 8, 9: prozentuale Gehalte an C, H/D, O
- Spalte 10: Veränderung des Wasserstoff- bzw. Deuterium-Gehalts ($\Delta H/100$ C-At.)
- Spalte 11: Veränderung des Sauerstoff-Gehalts ($\Delta O/100$ C-At.)
- Spalte 12: "Umsatz" (Vergleich von Spalte 9 und Spalte 5)
- Spalte 13: Löslichkeit in Pyridin [%]
- Spalte 14: % Flüchtige [waf]
- Spalte 15: % Asche [wf]
- Spalte 16: Gesamte Wasserstoffaufnahme gegenüber der nativen Kohle (bei Mehrfachhydrierung)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Ver-Ein-Zeit Sol- mol ΔH_{theor} suehsatz b.z. vol- A.M. Nr. "mat. Solv. mit- /10 g [h] tel Kohle						% C	% H	% O	$\Delta H / 100$	$\Delta O / 100$	% Um-in Py- satzridin (wf)	% Lös- licht. Fluch-Asche gegen- um- in Py- tige (wf) K 24	%	%	ΔH
1	K 24	23	H ₂ O	0.41	50.4	88.1	6.5	3.5	30.2	± 0	59.9	49	43.5	2.03	-
2	K 24	17	D ₂ O	0.525	63.7	83.4	5.89	3.2	22	-0.3	34	50	40.8	3.3	-
2a	-	"	"	"	-	83.7	6.7	3.0	32.5	-0.5	-	100	57.6	0.1	- *)
2b	-	"	"	"	-	80.9	3.9	3.4	-5.5	+0.1	-	0	25	5.5	- Versuchs- nummern
3	K 24	17	H ₂ O	0.197	24.4	83.4	5.8	2.8	20.1	-0.6	82	40	n.b.	n.b.	- mit Zusatz
3a	-	"	"	"	-	85.1	7.92	2.3	48	-1.2	-	100	n.b.	n.b.	- "a" oder
3b	-	"	"	"	-	82.3	4.45	3.2	1.5	-0.3	-	0	n.b.	n.b.	- "b" stehen
4	K 24	3	D ₂ O	0.367	45.8	82.5	5.04	3.96	9.8	+0.4	21.4	31	n.b.	n.b.	- für die Zu- sammenstel-
4a	-	"	"	"	-	84.2	5.21	4.1	10.8	+0.4	-	100	n.b.	n.b.	- Analysen- daten von
4b	-	"	"	"	-	81.7	4.96	3.9	9.4	+0.4	-	0	n.b.	n.b.	- pyridin- Extrakt
5	3a	17	H ₂ O	0.492	60.9	84.8	10.2	2.1	33	-1.36	54.6	100	76.5	0.7	+81 stand des
6	3b	12	H ₂ O	0.657	85.9	82.3	6.3	3.7	26.8	+0.46	33	37	n.b.	n.b.	+28.3 betreffen- den Pro- dukts.
6a	-	"	"	"	-	85.02	8.99	4.2	63.4	+0.83	-	100	n.b.	n.b.	+64.9
6b	-	"	"	"	-	80.7	4.72	3.4	5.3	+0.24	-	0	n.b.	n.b.	+ 6.8
7	K 24	17	H ₂ O	0.5	60.7	86.6	6.75	4.22	30.0	+0.5	50	31	n.b.	n.b.	-

Tab. 9: Reduktion nach Methode A (nur hydrolytisch aufgearbeitete Produkte)

In Tab. 10 sind nun die Ergebnisse der quantitativen IR-Spektroskopie an den Produkten der Tabelle 9 zusammengestellt.

Ver- suchs- Nr.	$\epsilon_{\max}^*$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}\right]$					Anz. rel.% H _{Me} Je			Anz. H _{Ar} /	$\epsilon_{\max}^*$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}\right]$
	2915	1600	1375	810	% C _{CH₃}	% H _{CH₃}	100 C- At.	bez.a. H _{ges}	% H _{Ar}	100 C	2145 cm ⁻¹
1	417	155	47.9	55.7	8.81	2.21	31.7	34	n.b.	n.b.	-
1a	712	187.5	83	46.9	15.27	3.82	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-
1b	189	183	27.9	69.7	5.13	1.29	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-
2	322	158	34.7	54.3	6.38	1.59	23	27.0	n.b.	n.b.	17.8
2a	351	135	40.1	50.9	7.38	1.85	26.4	27.6	n.b.	n.b.	20
2b	145	198	23.4	63.7	4.3	1.08	15.2	26.3	n.b.	n.b.	8.9
3	358	187	36.2	65.2	7.38	1.67	23.9	28.8	1.36	19.4	-
3a	491	106	64.8	48.9	11.92	2.99	41.9	37.7	n.b.	n.b.	-
3b	150	206	23.7	75.6	4.36	1.09	15.8	24.5	n.b.	n.b.	-
4	176	228	25.04	67.6	4.61	1.15	16.6	22.8	n.b.	n.b.	5.31
4a	112	144	19.39	43.2	3.57	0.89	12.6	17.1	n.b.	n.b.	7.83
4b	122	232	21.43	66.1	3.94	0.99	14.4	20	n.b.	n.b.	9.4
5	783	98.6	124.4	27.4	22.89	5.73	81	56	1.33	18.8	-
6	462	171	45.1	50.8	8.29	2.08	30.4	33.3	1.1	15.9	-
6a	621	135	80.17	18	14.75	3.69	52.5	41	n.b.	n.b.	-
6b	283	147	15.17	44.8	2.79	0.7	10.3	14.8	n.b.	n.b.	-
7	312	160	26.6	64.8	4.89	1.22	16.8	18.1	n.b.	n.b.	-
7a	555	106	63.8	41.2	11.74	2.94	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-
7b	122	198	23.45	70.2	4.31	1.08	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-

Tab. 10: Ergebnisse der quantitativen IR-Spektroskopie

6.5.2.2. Reaktion der Alkalimetall-Kohle mit anderen
Elektrophilen

Versuch 8: Reaktion mit 1-Chlor-Octan

=====

Ansatz: 6.5 g K 24

10.8 g K-Na-Legierung (4 : 1)

(0.315 g-At. Alkalimetall)

700 ml DME

0.7 mol $\hat{=}$ 104.1 g 1-Chlor-Octan

Ausführung: s. allg. Arbeitsvorschrift (S. 107)

(Das Produkt wurde zusätzlich mit 1000 ml
Hexan gewaschen)

Produkt: Auswaage: 5.9 g

Löslichkeit in Pyridin: 32%

Elementaranalyse: 70.6% C, 4.8% H; 3.3% O

$$\hat{=} C_{100}H_{80.6}O_{3.5}$$

Die Aufnahme von 17.6 H/100 C-Atomen entspricht der

Aufnahme von einer Octylgruppe je 100 C-Atome

Quantitative IR-Spektroskopie:

0.9% H in Methylgruppen $\hat{=}$ 14.9 H_{Me}

oder Zunahme von einer Methylgruppe

(2.6 H_{Me}) je 100 C-Atome

Versuch 9: Reaktion mit Trimethylchlorsilan

=====

Ansatz: 4.4 g K 24

10.8 g K-Na-Legierung (0.315 g-At. Alkali-
metall)

700 ml DME

0.7 mol $\hat{=}$ 75.83 g Trimethylchlorsilan

Ausführung: s. allg. Arbeitsvorschrift (S. 107)

Produkt: Auswaage: 4.3 g

Löslichkeit in Pyridin: 21%

Elementaranalyse: 82.7% C, 4.78% H; 3.0% O



Die Aufnahme von nur 5.9 H/100 C deutet auf eine Nichtreaktion des Kohlepolyanions mit dem Trimethylchlorsilan.

Quantitative IR-Spektroskopie:

- 1) keine Bande 1250 cm^{-1} , die einer Silylgruppe zuzuordnen wäre
- 2) keine Zunahme des Methylgruppengehaltes gegenüber der Ausgangskohle
- 3) ausgeprägte Banden 2695 und 2440 cm^{-1} , die auf teilhydrierte aromatische Systeme (Birch-Produkte) schließen lassen.

Versuch 10: Reaktion mit 1-Chlor-Hexadecan

=====

Ansatz: 6 g K 24

16.2 g K-Na-Legierung

(0.472 g-At. Alkalimetall)

700 ml DME

0.7 mol ($\hat{=} 200\text{ g}$) 1-Chlor-Hexadecan

Ausführung: s. allg. Arbeitsvorschrift (S. 107)

(Das Produkt wurde zusätzlich mit 1000 ml

Hexan gewaschen)

Produkt: Auswaage: 6.2 g

Löslichkeit in Pyridin: 59%

Elementaranalyse: 70.5% C, 5.25% H; 3.7% O



Die Aufnahme von 25.8 H/100 C entspricht ~ 0.8 Hexa-

decylgruppen, die pro 100 C-Atomen aufgenommen werden.

Quantitative IR-Spektroskopie:

$$1.05\% \text{ H in Methylgruppen} \hat{=} 17.8 \text{ H}_{\text{Me}}$$

Die Zunahme von $5.5 \text{ H}_{\text{Me}}/100 \text{ C}$ entspricht etwa 1.8 Hexadecylgruppen, falls nur diese zur Erhöhung des Methylgruppengehaltes beitragen würden.

6.5.2.3. Extraktionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Prod. (1) (Tab. 9)	native Kohle (K 24)
Pyridin	49%	12.1%
Chloroform	25%	5.5%
Toluol	10%	0 %
Essigester	10%	7 %
Dekan	14%	-

Tab. 11: Extraktionsausbeuten mit unterschiedlichen Lösungsmitteln

Die oben beschriebenen Extrakte wurden durch Extraktion des Produkts (Versuch 1) bzw. der nativen Kohle mit dem jeweiligen Lösungsmittel gewonnen und nicht durch Extraktion von anderen Extrakten.

6.6. Reduktion in Triglyme/DME (2 : 1) (Methode B)

6.6.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Variante I (In Anlehnung an die Hückel'sche Arbeitsweise)

Die Mischung von 400 ml Triglyme und 200 ml DME wurde auf -50°C abgekühlt, 10 g Kalium ($\hat{=}$ 0.256 g-At.) zugegeben und solange gerührt, bis die tiefblaue Farbe erhalten blieb ($\sim$ 15 min). Nach weiteren 30 Minuten gab man 10 g Kohle in die Lösung und rührte weitere 5 Stunden. Danach wurde die stöchiometrische Menge (0.256 mol) eines Protonenspenders (H_2O , Isopropanol, n-Butanol) in einem zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und 2n HCl bis zur sauren Reaktion zugegeben. Das ausgefallene Produkt konnte mit einer Fritte (D 3) abgetrennt, mit ca. 1 Liter 2n HCl und $\sim$ 3 Liter H_2O gewaschen und im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet werden.

Variiert wurden im Zuge der Untersuchungen:

- 1) das Verhältnis Kalium/Kohle
- 2) die Reaktionstemperatur
- 3) der Zeitpunkt der Hydrolyse.

Variante II (In Anlehnung an die Versuchsdurchführung nach Birch)

Die Mischung aus 400 ml Triglyme/200 ml DME, 10 g Kalium und 10 g Kohle wurde bei -50°C solange gerührt, bis die blaue Farbe (solvatisierte Elektronen) zu erkennen war. Nach etwa 1 Stunde wurde die Mischung von 0.256 mol ($\hat{=}$ 18.97 g) n-Butanol und 100 ml DME in der Kälte so langsam zugetropft, daß die blaue Farbe bestehen blieb. Nach Abschluß der Zugabe erfolgte die Aufarbeitung wie nach Variante I.

Auswaagen (für 10 g Einsatzmaterial): 9.7 ± 0.5 g.

6.6.2. Ergebnisse der Reduktion nach Methode B

6.6.2.1. Versuche mit Kohle (24)

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse für die Einfachreduktion zusammengestellt. Die Bezifferung der Spalten hat die folgende Bedeutung:

Spalte 1: Versuchsnummer

(mit Zusatz "a" für die Analysen an Pyridin-Extrakten,
mit "b" für Extraktionsrückstände)

Spalte 2: zur Reduktion eingesetztes Material

Spalte 3: Bearbeitung nach Variante I oder II

Spalte 4: Zeitpunkt der Solvolyse [h]

Spalte 5: Reagenz für die Solvolyse

Spalte 6: Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]

Spalte 7: Gewichtsverhältnis Kalium zu 1 g Einsatzmaterial

Spalte 8: Molverhältnis Kalium zu 1 g Einsatzmaterial

Spalte 9: aus Spalte 8 berechnete, theoretisch mögliche
Wasserstoffaufnahme ($\Delta H_{\text{theor}}/100 \text{ C-Atome}$)

Spalten 10, 11, 12:

prozentualer Gehalt an C, H/D, O im Produkt

Spalte 13: Veränderung des Wasserstoffgehalts ($\Delta H/100 \text{ C}$)

Spalte 14: " " Sauerstoffgehalts ($\Delta O/100 \text{ C}$)

Spalte 15: $\times$ Löslichkeit in Pyridin

Spalte 16: "Umsatz" (Vergleich Spalten 13 und 9).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Ver- suchs Nr.	Ein- satz- mat.	Va- rian- te	Ztpkt. d. Sol- volyse [h]	Solvo- lyse re- gens	Reakt. temp. [°C]	gK/ l g Kohle	mol K/ l g Kohle	Htheor C	% C	% H	% O	ΔH/ 100 C	ΔO/ 100 C	Um- satz %	% Lös- licht. in Py- ridin
11	K 24	I	17	H ₂ O	-50	0.467	0.0119	15	84.5	5.96	5.2	+21	+ 1.4	>100	43
12	K 24	I	18	H ₂ O	-50	0.163	0.0012	5.3	83.9	4.96	4.5	+ 7.5	+ 0.8	>100	6
13	K 24	I	70	H ₂ O	-50	0.695	0.0178	22.4	84.2	5.12	4.2	+ 9.5	+ 0.5	42.4	32.9
14	K 24	I	2	H ₂ O	-50	0.705	0.0180	22.7	85.7	5.7	4.0	+16.3	+ 0.3	71.8	32.1
15	K 24	I	20	H ₂ O	-50	1.0	0.0256	32.2	85.3	6.2	4.2	+23.7	+ 0.5	73.6	57.6
16	K 24	I	2	H ₂ O	-50	1.0	0.0256	32.2	82.9	5.94	4.3	+22.4	+ 0.7	69.6	49.2
17	K 24	I	6	H ₂ O	-20	1.0	0.0256	32.2	85.6	5.9	5.1	+19.2	+ 1.2	59.6	48.3
18	K 24	I	6	H ₂ O	-50	1.0	0.0256	32.2	85.1	5.8	3.7	+18.3	+ 0.1	56.8	49.8
19	K 24	I	6	H ₂ O	-35	0.7	0.0179	22.5	85.2	5.45	4.3	+13.3	+ 0.6	59	50.6
20	K 24	II	-	n-Bu- tanol	-50	1.0	0.0256	32.2	84.8	6.2	3.6	+24.2	± 0	75.1	44
21	K 24	II	-	n-Bu- tanol	-50	2.4	0.0614	77.2	83.9	7.05	3.5	+37.2	± 0	48.2	48
22	K 24	II	-	D ₂ O	-50	1.0	0.0256	32.2	83.9	5.69	6.93	+18	+ 2.3	55.9	55
22a	-	-	-	-	-	-	-	-	84	8.1	5.18	+52	+ 0.7	-	100
22b	-	-	-	-	-	-	-	-	82.5	5.0	7.02	+ 9.3	+ 3.2	-	0
23	K 24	I	4	H ₂ O	-50	1.0	0.0256	32.2	83.05	5.7	5.17	+16.7	+ 0.9	51.8	n.b.
24	K 24	I	4	H ₂ O	-50	1.0	0.0256	32.2	84.5	5.7	4.72	+15.3	± 0	47.5	n.b.

Tab. 12: Ergebnisse der Reduktion nach Methode B
(Solvolysen mit H₂O, D₂O / Einfachreduktion)

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der quantitativen IR-Spektroskopie für die Produkte aus Tab. 12 zusammengestellt.

Ver- suchs- Nr.	2915	$\epsilon_{\max}^* \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right]$ 1600	1375	810	% C _{Me}	% H _{Me}	Anzahl H _{Me} je 100 C-Atome	rel. % H _{Me} be- zog.auf H _{ges}
12	191	185	16.75	76.5	3.05	0.76	10.8	15.3
12a	669	73.3	68.06	41.3	12.52	3.13	n.b.	n.b.
12b	106	172	13.72	79.9	2.52	0.63	9.12	14.3
13	148	143	17.61	51.1	3.24	0.81	11.5	15.9
13a	274	116	27.48	58.3	5.05	1.27	n.b.	n.b.
13b	190	189	16.57	79	3.05	0.76	n.b.	n.b.
14	288	137	38.01	74.7	6.99	1.75	24.3	30.6
14a	499	99	64.29	49.6	11.83	2.96	n.b.	n.b.
14b	229	193	19.75	82.8	3.63	0.91	13.1	20.4
15	265	98.9	19.86	37.5	3.65	0.91	12.7	14.6
15a	739	177	77.78	65.8	14.31	3.58	n.b.	n.b.
15b	109	170	25.01	71.2	4.5	1.15	n.b.	n.b.
16 ^{*)}	340	127	37.03	52.9	6.8	1.71	24.6	28.8
16a	758	177	98.95	68.2	18.21	4.56	n.b.	n.b.
16b	111	153	21.52	69.1	3.96	0.99	n.b.	n.b.
17	353	214	42.75	73.2	7.87	1.97	27.4	33.3
17a	395.3	136	51.06	55.8	9.39	2.35	33.75	33.2
17b	128	165	25.85	57.9	4.76	1.19	n.b.	n.b.
18	408	163	41.88	75.1	7.71	1.93	27	33.2
18a	487	114	50.37	53.6	9.27	2.32	n.b.	n.b.
18b	108	160	24.65	81.2	4.54	1.14	n.b.	n.b.
19	380	202	33.57	89.5	6.18	1.55	21.7	28.4
19a	- 152		48.2	69.1	8.87	2.22	n.b.	n.b.

(Forts. von Tabelle 13)

Ver- suchs- Nr.	2915	$\epsilon_{\max}^*$ 1600	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}\right]$ 1375	810	% C _{Me}	% H _{Me}	Anzahl rel. % H _{Me} je H _{Me} be- 100 zog.auf C-Atome H _{ges}	
19b	143	166	19.91	71.5	3.66	0.92	n.b.	n.b.
20	550	158	59.12	41.4	10.9	2.7	38	43.6
20a	426	166	49.87	35.4	9.2	2.3	n.b.	n.b.
20b	83.4	158	33.57	59.2	6.2	1.5	n.b.	n.b.
21	553	143	69.77	47.4	11.9	3.0	42.6	42.5
22 ^{**})	430	160	48.7	58.4	9	2.24	31.4	38.8
22a	290	110	47.2	35.1	8.7	2.17	30.8	26.8
22b	87.8	166	14	46.6	2.6	0.64	9.3	12.9

*) Produkt (16) enthält 1.17% H_{ar} $\hat{=}$ 16.8 H_{ar}/100 C-Atome.

**) Das deuterierte Produkt (22) besitzt eine Bande bei 2140 cm⁻¹ (C-D-Valenzschwingung mit $\epsilon_{\max}^* = 15.3 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$, im daraus gewonnenen Pyridinextrakt (22a) verstärkt sich diese Bande ($\epsilon_{\max}^* = 29 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$), im Extraktionsrückstand findet sich kein Hinweis auf diese C-D-Schwingung.

Tab. 13: Auswertung der quantitativen IR-Spektren
der Produkte aus Tabelle 12.

Tabelle 14 gibt nun die Ergebnisse der Mehrfachreduktion wieder.

Ver suchs- Nr.	Ein- satz- mat.	Va- ri- an- te	Ztpt. dSol- vol. [h] gens	Solvo- lyse- re- akt- temp. [C]	Re- akt- temp. [C]	gK/ l g Kohle	mol K/ l g Kohle	H _{theor} C /100	% C	% H	% O	ΔH / 100 C	ΔO / 100 C	Um- satz in Py- ridin	Lös- licht. gegen- nat. Kohle	ΔH / 100 C
25	11a	I	6 1/2	H ₂ O	-50	1	0.0256	32.2	83.7	6.73	5.8	10.2	+ 1.1	31.7	100	32.9
26	11b	I	6 1/2	H ₂ O	-50	1	0.0256	32.2	83.8	5.8	5.8	19.5	+ 0.6	60.5	11.3	19.5
27	16	I	5	H ₂ O	-50	1	0.0256	32.2	81.1	7.63	4.0	26.6	+ 0.5	82.6	66	49
28	27	I	7	H ₂ O	-50	1.05	0.0268	33.8	83.3	9.43	3.7	2.3	- 0.4	68	76	72
29	28	I	5	H ₂ O	-50	1.11	0.0284	35.7	83.2	10.9	2.5	21.3	- 1	59.7	81	93.3
30	29	I	6	H ₂ O	-50	1	0.0256	32.2	68.9	11.5	21	42.7	+20.6	-	90	136
31	K 24 ^{*)}	I	6	H ₂ O	-40	4.09	0.1046	131.6	79.9	9.2	3.4	75	± 0	57	80	75

*) Mehrfachreduktion ohne Zwischenaufarbeitung ("in situ")

Tab. 14: Ergebnisse der Stufenreduktion

In Tabelle 15 folgt die quantitative IR-Auswertung für die Produkte aus Tabelle 14.

Ver- suchs- Nr.	2915	$\epsilon_{\max}^* \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right]$ 1600	1375	810	% C _{Me}	% H _{Me}	Anz. H _{Me} / 100 C-At.	rel.% H _{Me} bez auf H _{ges}	% H _{Ar}	Anz. H _{Ar} / 100 C-At.
25	532	238	58.9	76.9	10.84	2.71	38.5	40.1	n.b.	n.b.
26	276	166	33.34	53.6	6.13	1.54	21.9	26.5	n.b.	n.b.
26a	576	66.8	85.66	23.6	15.76	3.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
26b	111	136	22.5	54.7	4.14	1.04	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
27	656	91.6	63.02	30.6	11.16	2.9	42.5	37.9	0.63	9.25
27a	895	123	110.04	31.7	20.25	5.07	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
27b	152	205	19.27	86.8	2.62	0.66	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
28	677	98.2	79.14	41.3	14.56	3.65	52.3	38.7	0.74	10.6
28a	464	89	74.16	30.6	13.54	3.42	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
28b	126	140	20.02	61.9	3.68	0.92	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
29	-	56.2	130.27	19.2	23.97	6.0	86	55	0.69	9.86
31	1197	112	120	23.7	22.1	5.5	82.5	59.7	n.b.	n.b.
31a	758	98.8	113	14.9	20.8	5.2	73.3	53.6	n.b.	n.b.
31b	152	139	33.6	19.2	6.18	1.55	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tab. 15: Auswertung der quantitativen IR-Spektren
der Produkte aus Tab. 14

Überprüfung des über die Elementaranalysen ermittelten Umsatzes durch Messung der Wasserstoffentwicklung.

Versuch 23: Ansatz: 0.65 g ($\hat{=}$ 0.0166 g-At.) Kalium

=====

0.65 g K 24

40 ml Triglyme/20 ml DME

-50°C, 5 h Reaktionszeit, 5 ml H₂O zur Hydrolyse

Ausführung: s. allg. Arbeitsvorschrift (Variante I)

Auswaage: 0.62 g

Das gesamte Gas in der Reaktionsapparatur wurde mit Wasser in eine Gasbürette verdrängt (0.343 ml)

Analytik:

1) Reaktionsgas (MS):

Neben Spuren Äthan (0.6 Mol-%) und Methan (0.8 Mol-%)

30.9 Mol-% H₂ $\hat{=}$ 0.106 Liter H₂

d.h. 4.42 mmol H₂ sind entstanden (Molvolumen 24 Liter/25°C) $\hat{=}$ 8.84 mmol K = 53.2% nicht umgesetzt.

2) Elementaranalyse des Produkts:

83.05% C 5.7% H 5.17% O $\hat{=}$ C₁₀₀H_{81.9}O_{4.7}

3) Berechnung der theoretischen Wasserstoffaufnahme:

7.76 mmol H ($\hat{=}$ 7.814·10⁻³ g) werden nach Gasanalyse eingeführt.

Dadurch erhöht sich der H-Gehalt im Produkt theoretisch auf

5.85% $\hat{=}$ C₁₀₀H_{78.1}

Versuch 24: Ansatz: vergl. Vers. 23

=====

Ausführung: " " "

Auswaage: 0.61 g

Verdrängtes Gas: 0.276 Liter

Analytik:

1) Reaktionsgas (MS):

37.2 Mol-% H_2

d.h. 4.28 mmol H_2 sind entstanden

$\hat{=}$ 8.556 mmol K = 51.5% haben nicht reagiert

2) Elementaranalyse des Produkts:

84.5% C 5.7% H 4.72% O $\hat{=}$ $C_{100}H_{80.5}O_{4.2}$

3) Berechnung der theoretischen Wasserstoffaufnahme:

8.044 mmol ($\hat{=}$ $8.1 \cdot 10^{-3}$ g) H wurden eingeführt

Daraus errechnet sich ein theoretischer H-Gehalt

im Produkt von 5.89% $\hat{=}$ $C_{100}H_{78.6}$

6.6.2.2. Löslichkeitsuntersuchungen an einem typischen

Reaktionsprodukt

Von 11.95 g Produkt (18) (s. Tab. 12) sind löslich:

5.95 g ($\hat{=}$ 49.8%) in Pyridin

2.93 g ($\hat{=}$ 24.5%) in Chloroform

2.77 g ($\hat{=}$ 23.2%) in Benzol

1.95 g ($\hat{=}$ 16.3%) in Cyclohexan

0.59 g ($\hat{=}$ 4.9%) in Diäthyläther

In dieser Extraktionsserie wurde jeweils der Extrakt bzw. Rückstand des besseren Lösungsmittels mit dem nächstschlechteren Lösungsmittel extrahiert. Die Bestimmung der Löslichkeiten erfolgte durch Auswaage der Rückstände.

6.6.2.3. Versuche mit unterschiedlich inkohlten Kohlen

Ver- suchs- satz	Ein- satz	re- akt.	Solvo- lyse	Re- akt.	gK/ 1 g Kohle	mol K/ 1 g Kohle	H ^{theor} /100 C	% C	% H	% O	ΔH / 100 C	ΔO / 100 C	Um- satz %	% Lös- lichkt. in Py- ridin	
Nr.	mat.	an- vol	re- temp.	Kohle	OC										
32	K 7	I	3.5	H ₂ O	-50	1	0.0256	31.6	85.9	4.33	2.4	+16.4	± 0	52	0
33	K 15	I	7	H ₂ O	-50	1	0.0256	37.8	85.2	4.88	1.6	+11.4	-0.5	39.8	13
34	K 15	I	12	H ₂ O	-50	1	0.0256	37.8	81.8	4.6	3.7	+9.9	+0.6	31.1	19
35	K 21	I	5	H ₂ O	-50	1	0.0256	34.5	82.1	5.11	3.5	+16.3	-0.1	47.2	24
36	K 21	II	-	n-Bu- tanol	-50	1	0.0256	34.5	83.0	6.0	6.43	+28.3	+2.1	82.0	46
37	K 31	I	5	H ₂ O	-50	1	0.0256	31.9	84.2	5.4	6.52	+6.2	+1.6	19.4	27
38	K 36	I	6	H ₂ O	-50	1	0.0256	33.7	77.5	4.93	8.1	± 0	-1.6	0	22
39	K 36	II	-	n-Bu- tanol	-50	1	0.0256	33.7	75.4	5.3	9.44	+8	± 0	23.7	15
40	K 38	I	5	H ₂ O	-50	1	0.0256	33.2	79.9	5.26	7.7	+2.1	+0.2	6.3	13
41	K 38	II	-	n-Bu- tanol	-50	1	0.0256	33.2	79.9	6.18	8.21	+15.6	+0.7	47	9

Tab. 16: Ergebnisse der Reduktion bei unterschiedlich inkohlten Kohlen

In Tabelle 17 sind nun die Ergebnisse der quantitativen IR-Auswertung für die Produkte aus Tabelle 16 zusammengestellt.

Ver- suchs- Nr.	$\epsilon_{\max}^* \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right]$				$\% \text{ C}_{\text{Me}}$	$\% \text{ H}_{\text{Me}}$	Anzahl H_{Me} je 100 C-At.	rel. $\%$ H_{Me} be- zogen a/ H_{ges}
	2915	1600	1375	810				
32	185	34.3	16.8	15.5	3.09	0.77	10.8	18.4
33	296	124.4	28.86	61.7	5.31	1.33	18.6	27.2
34	216	189	30.7	47	5.65	1.41	19	30.6
35	223	123	22.89	53.6	4.21	1.05	15.3	20.6
36	408	115	40.5	27.3	7.45	1.9	27.3	31.7
37	202.4	92.2	25.5	33.9	4.69	1.17	16.6	21.7
38	169	177	33.81	37.5	6.22	1.56	24	31.6
39	97.4	81.6	25.3	13.3	4.65	1.17	18.5	22.1
40	102	101	27.74	45.6	5.1	1.28	19.15	24.3
41	122	107	17.8	11.0	3.37	0.82	12.2	13.3

Tab. 17: Quantitative IR-Auswertung der Produkte
aus Tab. 16.

6.6.2.4. Reduktion von Modellsubstanzen

Versuch 42: Durch Flotation aus Kohle gewonnener

=====

Mineralanteil

Ansatz: 5 g Flotationsprodukt

2 g $\hat{=}$ (0.051 g-At.) Kalium

75 ml DME/150 ml Triglyme

5 ml H₂O

Ausführung: s. allg. Arbeitsvorschrift (Variante I)

(s. S. 115)

Auswaage: 2.35 g

Elementaranalysen: 1. Einsatzmaterial: 43.86% S

2. Produkt: 39.47% S

Versuch 43: Dibenzothiophen

=====

Ansatz: 50 mmol $\hat{=}$ 9.2 g Dibenzothiophen

0.051 g-At. $\hat{=}$ 2 g Kalium

75 ml DME/150 ml Triglyme

5 ml H₂O

Ausführung: s. allg. Arbeitsvorschrift (Variante I)

(s. S. 115)

Auswaage: 8.6 g Produkt

mit einem Gehalt von 82.2% Ausgangs-
material und 4 weiteren Produkten mit
einem Anteil von zusammen 17.7%.

6.7. Schwelversuche an Reduktionsprodukten

6.7.1. Ausführung der Versuche

Das in ein Porzellanschiffchen eingewogene Produkt wurde in einem Quarzrohr, welches sich in einem elektrischen Röhrenofen befand, im Argonstrom erhitzt. Dazu wurde die Temperatur im Laufe von 24 Stunden kontinuierlich auf 650°C erhöht und danach weitere 3 h bei dieser Temperatur belassen. Über die gesamte Schwelzeit wurden in regelmäßigen Abständen Gasproben massenspektroskopisch untersucht. Die kondensierbaren Produkte wurden in einer Kühlfalle aufgefangen. Es handelt sich dabei um gelbe, vollkommen in CHCl_3 lösliche Öle.

6.7.2. Ergebnisse

Versuch 44: Ansatz: 1 g Reduktionsprodukt (30)

=====

Rückstand: 459 mg $\rightarrow$ 54% Schwelteer

Gas: keine niedrigen Kohlenwasserstoffe

Versuch 45: Ansatz: 1 g Reduktionsprodukt (14a) (Pyridinextrakt)

=====

Rückstand: 400 mg $\rightarrow$ 60% Schwelteer

Gas: keine niedrigen Kohlenwasserstoffe

Versuch 46: Ansatz: 1 g Reduktionsprodukt (14b) (Pyridin-

=====

Extraktionsrückstand)

Rückstand: 800 mg $\rightarrow$ 20% Schwelteer

Gas: keine niedrigen Kohlenwasserstoffe.

6.8. Reduktion in Octaglyme/DME-Mischungen

6.8.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Reduktion erfolgte auf die gleiche Art wie für Methode B (s. S. 115) beschrieben. Die Reaktionstemperatur betrug jeweils -20°C . Das Produkt wurde außer der oben beschriebenen Wäsche mit 2n HCl und Wasser zusätzlich mit H_2O bzw. Methanol im Soxhlet extrahiert. Im Falle des Methanols lösten sich bereits Produktanteile, die nach Abziehen des Methanols nicht vom Glyme zu trennen sind. Es kamen verschiedene Glyme-Mischungen zum Einsatz:

- | | |
|--------------------|---------------------------------|
| Lösungsmittel I: | Octaglyme/DME (1 : 2) |
| Lösungsmittel II: | veräthertes PEG 400/DME (1 : 2) |
| Lösungsmittel III: | veräthertes PEG 400/DME (1 : 6) |

6.8.2. Ergebnisse

Vers.- Nr.	Kohle	Lös.- mit- tel	g K/ g Kohle	% C	% H	% O	ΔH / 100 C	ΔO / 100 C	% Lösl. in Py- ridin
47	K 24	I	0.163	80.4	5.95	8.2	+25.3	+4.5	38
48	K 24	II	1	85.36	6.55	5.95	+28.5	+2.0	52.5
49	K 24	III	1	84.09	6.26	7.01	+25.9	+3.0	62
50	K 24	III	1	84.5	6.6	2.47	+30	-1.0	51
51	K 24	III	1	84.2	5.8	6.49	+19	+2.6	49.4

Literaturverzeichnis

- 1) Einen ausführlichen Überblick - wenn auch nicht auf dem neuesten Stand - über die Kohle, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften und ihr Reaktionsverhalten gibt:

D.W. van Krevelen, Coal, 1. Aufl.
Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1961
- 2) Eine Zusammenfassung der Ansichten zum Molekulargewicht der Kohle gibt:

P.H. Given, Ind.chim.Belge 20, Spec. No. 2 (1955) 102
- 3) G. Agde, R. Hubertus, Braunkohlen-Arch. 46 (1936) 3
- 4) G. Agde, R. Hubertus, Fuel 16 (1937) 288, 337, 366
- 5) H.P. Hombach, G. Kölling, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennst.-Chem. 25 (1972) 644
- 6) H.H. Oelert, L. Lenart, Chem. Unserer Zeit 9 (1975) 183
- 7) H.H. Lowry (Ed.), Chemistry of Coal Utilisation,
2. Aufl. 1947, Suppl. Vol. 1963,
John Wiley and Sons, New York - London
- 8) Eine vollständige Übersicht über die chemischen Reaktionen an Kohlen zur Erhöhung der Löslichkeit fehlt bis heute.
Eine Einführung in die Problematik gibt:

G. Kölling in K. Winnacker u. L. Küchler (Hrsgbr.),
Chemische Technologie, Band 3, S. 10,
Carl Hauser Verlag, München 1971

- 9) L.A. Heredy, M.B. Neuworth, Fuel 41 (1962) 221
- 10) C. Kröger, Forschungsber. Nordrhein-Westfalen,
Nr. 1488 (1965)
- 11) W. Hodek, G. Kölling, Fuel 52 (1973) 220
- 12) J.W. Larsen, E.W. Kuemmerle, Fuel 55 (1976) 162
- 13) K. Ouchi, K. Imuta, Y. Yamashita, Fuel 44 (1965) 29, 205
- 14) K. Ouchi, K. Imuta, Y. Yamashita, Fuel 52 (1973) 156
- 15) K. Handrick, D. Hausigk, G. Kölling,
Brennst.-Chem. 50 (1969) 47
- 16) B. Jüttner, Brennst.-Chem. 44 (1963) 206
- 17) W. Krönig, Katalytische Druckhydrierung,
Springer-Verlag, Berlin 1950
- 18) Eine Zusammenfassung des derzeitigen Stands der Kohlehydrie-
rung stellt folgende Monographie dar:

Ministerium für Wirtschaft, Mittelstand und Verkehr des
Landes Nordrhein-Westfalen, Kohleöl, Studie des Konsor-
tiums RAG-Steag, Düsseldorf, 1975
- 19) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, I. Wender, Fuel 47 (1968)
219
- 20) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, P. Pantages, E.C. Moroni,
R.E. Markby, Fuel 50 (1971) 432
- 21) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, Fuel 53 (1974) 172

- 22) H.W. Sternberg, Second Look at the Reductive Alkylation of Coal, Rede anlässlich der Verleihung des Storch Award, USA 1976
- 23) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, Chem. Eng. News 46, No. 40 (1968) 47
- 24) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. 12, No. 4 (1968) 13
- 25) L. Reggel, R.A. Friedel, I. Wender, J. Org. Chem. 22 (1957) 891
- 26) L. Reggel, R. Raymond, S. Friedman, R.A. Friedel, I. Wender, Fuel 37 (1958) 126
- 27) L. Reggel, R. Raymond, W.A. Steiner, R.A. Friedel, I. Wender, Fuel 40 (1961) 339
- 28) A. Halleux, S. Delavarenne, H. Tschamler, Nature (London) 190 (1961) 437
- 29) A. Halleux, H. de Graf, Fuel 42 (1963) 185
- 30) C. Kröger, C. Darsov, K. Fuhr, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. 18 (1965) 701
- 31) L. Lazarov, G. Angelova, Fuel 47 (1968) 333
- 32) T.A. Kukhareenko, T.E. Vvedenskaya, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 109 (1956) 322
- 33) R.E. Markby, H.W. Sternberg, I. Wender, 145th Meeting of the American Chemical Society, Abstracts of Papers, Sept. 1963, S. 4K

- 34) R.E. Markby, H.W. Sternberg, I. Wender, Nature (London)
199 (1963) 997
- 35) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, R.E. Markby, I. Wender,
Advan. Chem. Ser. 55 (1966) 516
- 36) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, R.E. Markby, I. Wender,
Fuel 45 (1966) 469
- 37) H.W. Sternberg, R.E. Markby, I. Wender, J. Amer. Chem. Soc.
89 (1967) 186
- 38) H.W. Sternberg, R.E. Markby, I. Wender, J. Electrochem.
Soc. 110 (1963) 425
- 39) "Laboratoriumsvorschriften für den Steinkohlen-Bergbau",
Herausgeber: Chemikerausschuß beim Steinkohlenbergbau-
verein in Essen, Loseblattsammlung,
Verlag Glückauf GmbH, Essen
- 40) M. Orchin, C. Columbic, J.E. Anderson, H.H. Storch,
U.S. Dep. Interior, Bur. Mines, Bull. No. 505 (1951)
- 41) R.R. Gordon, W.N. Adams, G.T. Jenkins, Nature (London)
170 (1952) 317
- 42) G. Bergmann, G. Huck, J. Karweil, H. Luther,
Brennst.-Chem. 35 (1954) 175
- 43) G. Bergmann, G. Huck, J. Karweil, H. Luther,
Brennst.-Chem. 38 (1957) 193
- 44) H.A. van Vucht, B.J. Rietveld, D.W. van Krevelen, Fuel 34
(1955) 50

- 45) R. Bent, J.K. Brown, Fuel 40 (1961) 47
- 46) J.K. Brown, J. chem. Soc., London 1955, 745
- 47) J.K. Brown, J. chem. Soc., London 1955, 752
- 48) H. Tschamler, E. de Ruiter, Brennst.-Chem. 44 (1963) 280
- 49) E. de Ruiter, H. Tschamler, Brennst.-Chem. 47 (1966) 52
- 50) H. Luther, H.H. Oelert, Angew. Chem. 69 (1957) 262
- 51) H. Luther, H.H. Oelert, Z. anal. Chem. 183 (1961) 161
- 52) H.H. Oelert, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. 18 (1965) 876
- 53) H.H. Oelert, Brennst.-Chem. 48 (1967) 331
- 54) H.H. Oelert, Z. anal. Chem. 231 (1967) 81
- 55) H.H. Oelert, Brennst.-Chem. 48 (1967) 362
- 56) H.H. Oelert, E.A. Hemmer, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. 23 (1970) 87
- 57) L. Blom, Dissertation, Delft 1960
- 58) L. Blom, L. Edelhausen, D.W. van Krevelen, Fuel 36 (1957) 135
- 59) A. Ihnatowitz, Prace Glównego Inst. Górnictwa (Katowice 1952) Kommunikat No. 125
- 60) H. Tschamler, I.F.M. Oth, Brennst.-Chem. 43 (1962) 177
- 61) A. Lahiri, H.S. Rao, G.S. Murti, Fuel 39 (1960) 263
- 62) J.K. Brown, W.R. Ladner, Fuel 39 (1960) 87, 96

- 63) K.D. Bartle, J.A. Smith, Fuel 44 (1965) 109
- 64) K.D. Bartle, J.A. Smith, Fuel 46 (1967) 29
- 65) K.D. Bartle, Rev. Pure Appl. Chem. 22 (1972) 79
- 66) W.R. Ladner, A.E. Stacey, Fuel 42 (1963) 75
- 67) A.C. Cunningham, W.R. Ladner, R. Wheatley, W.F. Wyss, Fuel 45 (1966) 61
- 68) H. Tschamler, E. de Ruiter, Brennst.-Chem. 43 (1962) 212
- 69) H.H. Oelert, Z. anal. Chem. 231 (1967) 105
- 70) H.H. Oelert, E.A. Hemmer, Advan. Chem. Ser. 55 (1966) 503
- 71) H.L. Retcofsky, R.A. Friedel, 154th Meeting of the American Chemical Society 11 (1967) 247
- 72) H.L. Retcofsky, R.A. Friedel, Anal. Chem. 43 (1971) 485
- 73) H.L. Retcofsky, R.A. Friedel, J. Phys. Chem. 77 (1973) 68
- 74) D.L. van der Hard, H.L. Retcofsky, Fuel 55 (1976) 202
- 75) J. Uebersfeld, J. Phys. Radium 15 (1954) 126
- 76) D.J.E. Ingram, J.G. Tapley, R. Jackson, R.L. Bond, R.R. Mur-naghan, Nature (London) 174 (1954) 787
- 77) B. Commoner, J. Townsend, G.E. Pake, Nature (London) 174 (1954) 689
- 78) D.J.E. Ingram, Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance,
Butterworths, London 1958

- 79) H. Tschamler in: Chem. Coal Util., Suppl. Vol., S. 35,
New York 1963
- 80) H.H. Oelert, E.A. Hemmer, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.,
Brennst.-Chem. 23 (1970) 163
- 81) E. de Ruiter, H. Tschamler, Brennst.-Chem. 40 (1959) 41
- 82) G. Fauth, 7. Intern. Conf. on Coal Science, Prag 1968
- 83) E. de Ruiter, Fuel 41 (1962) 63
- 84) S. Toyoda, Fuel 42 (1963) 431
- 85) H.L. Retcofsky, A.G. Sharkey, R.A. Friedel, Fuel 46
(1967) 109
- 86) C. Yokakawa, Fuel 47 (1968) 273
- 87) E. de Ruiter, H. Tschamler, Brennst.-Chem. 42 (1961) 74
- 88) M. Zander, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. 19 (1966) 278
- 89) H.P. Hombach, Dissertation, Münster 1972
- 90) H.L. Retcofsky, T.J. Brendel, R.A. Friedel, Nature (London),
Phy. Sci. 240 (1972) 18
- 91) J.L. Dye, Accounts Chem. Res. 1 (1968) 306
- 92) W.L. Jolly, "Solvated Electron", Advan. Chem. Ser. 50
(1965) 27
- 93) U. Schindewolf, Angew. Chem. 80 (1968) 165
- 94) M. Swarc, Quart. Rev., Chem. Soc. 13 (1959) 99

- 95) C.A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 29 (1907) 1557
- 96) G. Jander, H. Spandau, C.C. Addison in
"Chemie in nichtwässrigen Lösungsmitteln", Band 1,
Teilbände 1 und 2,
F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1963
- 97) G.W.A. Fowles, W.H. McGregor, M.C.R. Symons, J. Chem. Soc.,
London (1957) 3329
- 98) J.L. Dye, M.T. Lok, F.J. Tehan, R.B. Coolen, N. Papadakis,
J.M. Ceraso, M.G. DeBacker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
75 (1971) 659
- 99) F. Cafasso, B. Sundheim, J. Chem. Phys. 31 (1959) 909
- 100) J.L. Dye in "Electrons in Fluids", J. Jortner und
L.R. Kestner (Ed.), S. 77
Springer-Verlag, Berlin, 1973
- 101) G.W. Watt, Chem. Rev. 46 (1950) 317
- 102) H. Smith, Organic Reactions in Liquid Ammonia,
John Wiley and Sons, New York, 1963
- 103) A.J. Birch, Quart. Rev., Chem. Soc. 4 (1950) 69
- 104) A.J. Birch, H. Smith, Quart. Rev., Chem. Soc. 12 (1958) 17
- 105) H.O. House, Modern Synthetic Reactions, W.A. Benjamin,
Menlo Park, California, 1972
- 106) W. Hückel, Fortschr. chem. Forsch. 6 (1966) 197
- 107) P. Göttisch, Diplom-Arbeit, Aachen 1976

- 108) I. Mochida, E. Nakamura, K. Maeda, K. Tasoshita,
Carbon 14 (1976) 123
- 109) H.D. Stock, Dissertation, voraussichtlich Münster 1977
- 110) P. Schorigin, Chem. Ber. 56 (1923) 176
- 111) P. Schorigin, Chem. Ber. 57 (1924) 1627, 1634
- 112) K. Ziegler, B. Schnell, Justus Liebigs Ann. Chem. 437
(1924) 227, 238
- 113) K. Ziegler et al., Justus Liebigs Ann. Chem. 473 (1929)
1, 18, 57
- 114) K. Ziegler, H. Dislich, Chem. Ber. 90 (1957) 1107
- 115) K. Ziegler, F. Thielmann, Chem. Ber. 56 (1923) 1740
- 116) W.E. Truce, F.J. Frank, J. Org. Chem. 32 (1967) 1918
- 117) E. Stoelzel, Chem. Ber. 74 (1941) 982
- 118) W. Schlenk, E. Markus, Chem. Ber. 47 (1914) 1664
- 119) H. Lankamp, W.Th. Nauta, C. MacLean, Tetrahedron Lett.
(1968) 249
- 120) H.A. Staab, H. Brettschneider, H. Brunner, Chem. Ber.
103 (1970) 1101
- 121) H.O. House, V. Kramar, J. Org. Chem. 27 (1962) 4146
- 122) W. Theilacker, E. Möllhoff, Angew. Chem. 74 (1962) 781
- 123) E. Möllhoff, Dissertation, Hannover 1964

- 124) T. Cuvigny, J. Normant, H. Normant, C. R. H. Acad. Sci.
258 (1964) 3502
- 125) G. Fraenkel, S.H. Ellis, D.T. Dix, J. Amer. Chem. Soc.
87 (1965) 1406
- 126) H. Normant, Angew. Chem. 79 (1967) 1029
- 127) J.L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, Proc. Chem.
Soc., London (1957) 209
- 128) J.L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, J. Chem.
Soc., London 4 (1959) 3767
- 129) G. Chaput, G. Jeminet, J. Juillard, Can. J. Chem. 53
(1975) 2240
- 130) F.S. Dainton, D.M. Wiles, A.N. Wright, J. Chem. Soc.,
London (1960) 4283
- 131) I.M. Panayotov, Ch.B. Tsvetanov, I.V. Berlinova, R.S.
Velichkova, Makromol. Chem. 134 (1970) 313
- 132) H. Lehmkuhl, Private Mitteilung
- 133) K.-D. Gundermann, G. Fiedler, I. Knöppel, Erdöl Kohle,
Erdgas, Petrochem. Brennst.-Chem. 29 (1976) 23
- 134) H.P. Hombach, K. Niemann, unveröffentlicht
- 135) E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons,
Academic Press, London, New York,
Springer-Verlag, Berlin, 1964

- 136) H.L. Retcofsky, J.M. Stark, R.A. Friedel, Anal. Chem.
40 (1968) 1699
- 137) H.P. Hombach, H. Mehesch, unveröffentlicht
- 138) D. Schulte-Frohlinde, K. Vacek, Curr. Top. Radiat. Res.
5 (1969) 39
- 139) H. von Harpe, E.A. Hemmer, Glückauf Forschungsh. 35
(1924) 240
- 140) D.E. Bergbreiter, J.M. Killough, J. Chem. Soc., Chem.
Commun. 1976, 913
- 141) H.G. Elias, Makromoleküle,
Hüttig & Wepf Verlag, Basel und Heidelberg, 1971
- 142) H.G. Elias, Ultrazentrifugenmethoden, 3. Aufl., S. 17,
Beckman Instruments GmbH
- 143) H.G. Elias, Makromol. Chem. 29 (1959) 30
- 144) H.P. Hombach, unveröffentlicht

Lebenslauf

- 07.12.1950 geboren in Münster/Westfalen als Sohn
des Werbefachmanns Josef Niemann und sei-
ner Ehefrau Gertrud, geb. Hochschulte
- 1957 - 1961 Besuch der Grundschule in Münster/Westf.
- 1961 - 1969 Besuch des Johann-Konrad-Schlaun-Gymna-
siums in Münster/Westf. (Abschluß: math.-
naturwissenschaftl. Abitur)
- WS 1969/70 -
WS 1974/75 Chemiestudium an der Westfäl. Wilhelms-
Universität in Münster
- Mai 1972 Diplom-Chemiker-Vorexamen
- Februar 1974 Mündliches Diplom-Chemiker-Hauptexamen
- Februar 1974 -
Dezember 1974 Anfertigung der Diplomarbeit über ein
Thema der Festkörperspektroskopie bei
Prof. Dr. G. Lehmann am Lehrstuhl für
physikalische Chemie
- Januar 1975 Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum
Beginn der vorliegenden Doktorarbeit
am Max-Planck-Institut für Kohlenfor-
schung in Mülheim a.d.Ruhr

